ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ПЕРМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ФИЛИАЛ «ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

ЗАБОЛОТНЫХ СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНОЛА, ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЛИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник А.Е. Леснов

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ АНИОННЫХ ПАВ В ЭКСТРАКЦИИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	4
1.1. РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПАВ 1	4
1.2. СИСТЕМЫ С ВЫСАЛИВАНИЕМ ПАВ 1	6
1.2.1. СИСТЕМЫ ВОДА – ОКСИФОС Б – НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ1	6
1.2.2. СИСТЕМЫ ВОДА – АЛКИЛСУЛЬФОНАТ ИЛИ АЛКИЛСУЛЬФАТ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ2	-23
1.3. ЭКСТРАКЦИЯ ИОННЫМИ АССОЦИАТАМИ АПАВ 2	27
1.3.1. СМЕСЬ АПАВ И КПАВ 2	28
1.3.2. СМЕСЬ АПАВ И ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ	4
1.4. ЭКСТРАКЦИЯ СМЕСЯМИ АПАВ И НПАВ 3	4
1.5. ЭКСТРАКЦИЯ ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ ПАВ 3	5
1.6. КИСЛОТНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ	6
ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ 3	8
2.1. РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ	8
2.2. ПРИБОРЫ 4	-1
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 4	-2
2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МЕТОДОМ РЕФРАКТОМЕТРИИ	-2
2.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ4	-2
2.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ МЕТОДОМ	
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	.3
2.3.4. ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ 4	.3
2.3.5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИ СИСТЕМ	E 6
2.3.6. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА	
ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМ 4	-6

2.3.7. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕЛЕЛЕНИЯ	46
2.3.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВОВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ	47
2.3.9. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ	
МЕТАЛЛОВ	48
ГЛАВА 3. ЖИДКОФАЗНЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, РАССЛАИВАЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫСАЛИВАНИЯ	50
3.1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – АПАВ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА	50
3.1.1. РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНОЛА	50
3.1.1.1. СИСТЕМА ВОДА – СУЛЬФОНОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА	51
3.1.1.2. СИСТЕМА ВОДА – СУЛЬФОНОЛ – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА	53
3.1.1.3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАЗРЕЗОВ СИСТЕМЫ ВОДА – СУЛЬФОНОЛ – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА –	55
3.1.2. РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ	55 59
3.1.2.1. СИСТЕМА ВОДА – ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – СЕРНАЯ КИСЛОТА	60
3.1.2.2. СИСТЕМА ВОДА – ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА	62
3.1.2.3. СИСТЕМА ВОДА – ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – СЕРНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД АММОНИЯ	64
3.1.3. РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ	66
3.1.3.1. СИСТЕМА ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – СЕРНАЯ КИСЛОТА	67
3.1.3.2. СИСТЕМА ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА	69
3.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АПАВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	71
3.2.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – АПАВ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА	71

3.2.2. ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С АНТИПИРИНОМ
3.2.3. ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ75
3.2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСА СКАНДИЯ С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ
3.2.3.2. ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ В СИСТЕМАХ ВОДА – ПАВ – СЕРНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД АММОНИЯ
3.2.4. ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С 1,10- ФЕНАНТРОЛИНОМ
3.2.4.1. ЭКСТРАКЦИЯ СМЕСИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С 1,10- ФЕНАНТРОЛИНОМ
3.2.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ С 1,10- ФЕНАНТРОЛИНОМ
3.2.4.3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ 101
3.2.5. ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С 1,2,3- БЕНЗОТРИАЗОЛОМ 105
3.2.5.1. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ 110
3.2.5.2. ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
3.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 115
ГЛАВА 4. ЖИДКОФАЗНЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, РАССЛАИВАЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИАЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ117
4.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ 119
4.2.1. СИСТЕМА ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – АНТИПИРИН

4.2.2. СИСТЕМА ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – 1,2,3- БЕНЗОТРИАЗОЛ
4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ123
4.3.1. ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – АНТИПИРИН123
4.3.2. ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) В СИСТЕМЕ ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛ 127
4.4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

введение

<u>Актуальность</u>

Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования широко распространены в технологии и практике аналитической химии. Преимуществами метода являются экспрессность, эффективность, возможность применения в токсикологической химии, химической технологии, фармации, биохимии. Метод экстракции позволяет переводить вещества из сильно разбавленных растворов в небольшой объем органического растворителя, т.е. концентрировать. Так же эти методы хорошо сочетаются с физическими и физикохимическими методами определения ионов металлов, что позволяет существенно улучшить метрологические характеристики анализа различных природных и технических объектов. Тем не менее, экстракционные методы обладают некоторыми недостатками, основным из которых является применение легколетучих, пожароопасных и токсичных органических растворителей.

Одним из решений проблемы повышения безопасности экстракционных процессов является использование систем без органического растворителя. Расслаивание в таких системах может возникать вследствие химического взаимодействия компонентов водного раствора, что наблюдается в тройных системах, содержащих слабое органическое основание (например, антипирин, дифенилгуанидин) и слабую органическую кислоту (нафтали-2-сульфокислоту, монохлоруксусную, пирокатехин) [1]. Другой причиной расслаивания является процесс высаливания водорастворимых полимеров, сходных с ними веществ и ПАВ неорганическими кислотами, солями, основаниями [2, 3]. Хорошие результаты были получены при исследовании систем на основе водных растворов различных ПАВ (анионных, катионных, неионных и амфолитных). Расслаивающиеся системы на основе анионных ПАВ подробно рассмотрены в обзоре литературы.

Помимо повышения безопасности процесса за счет устранения органических растворителей, предлагаемые способы обладают другими неоспоримыми

6

достоинствами – доступностью и невысокой стоимостью компонентов. Полученные экстракты способны растворяться в различных водных растворах, что позволяет устранить процесс реэкстракции. Данное преимущество делает удобным сочетание нетрадиционного способа извлечения ионов металлов с разнообразными инструментальным завершением анализа (фотометрия, спектроскопия, полярография и др.).

Предлагаемые экстракционные системы без органического растворителя относятся к многокомпонентным (не менее чем трехкомпонентные), расслаивание в которых на две жидкие фазы наблюдается лишь при определенных значениях концентраций составляющих веществ. Наиболее полную картину фазовых равновесий в изучаемых системах, необходимую для оптимизации экстракционных процессов, можно получить путем построения соответствующих диаграмм растворимости. Анализ диаграмм позволяет сделать выводы не только о границах области расслаивания, но и о характере взаимодействия компонентов и количественном соотношении фаз в системе.

Необходимость расширения ассортимента перспективных экстракционных систем без органического растворителя за счет применения доступных технических и индивидуальных ПАВ определяет актуальность темы диссертационной работы.

Степень разработанности темы

Нетрадиционные экстракционные системы на основе поверхностноактивных веществ изучены на примере неионных (синтамиды [4, 5], неонолы [6, 7], синтанолы [8, 9]), катионных (катамин АБ [10], цетилпиридиний хлорид [11, 12]) и анионных ПАВ. Среди АПАВ лучше всего исследованы различные индивидуальные соединения, в основном додецилсульфат (SDS), среди технических подробно изучен только оксифос Б [13]. Однако промышленные ПАВ, представляющие собой смесь гомологов существенно дешевле и могут быть удобнее и эффективнее в процессах экстракции. В связи с этим нами предлагается исследовать промышленно-выпускаемые ПАВ сульфонол и алкилбензолсульфокислоту в процессах разделения и концентрирования и сравнить их эффективность с одним из самых применяемых ПАВ индивидуальным додецилсульфатом натрия.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии УрО РАН» по теме «Исследование равновесий в процессах концентрирования и разделения ионов и минералов органическими лигандами» № государственной регистрации 01201351975. Работа частично финансировалась РФФИ: грант № 14-03-96006-р_Урал_а.

<u>Цель работы</u>

Установление концентрационных параметров расслаивания систем на основе АПАВ сульфонола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты и неорганических кислот и возможности экстракции в них ионов металлов или их комплексов с органическими комплексообразующими реагентами.

Задачи исследования

- Изучить фазовые равновесия в системах вода сульфонол (или додецилсульфат натрия, или алкилбензолсульфокислота) – неорганическая кислота и в разрезах системы вода – сульфонол – диантипирилметан – хлороводородная кислота. Определить концентрационные интервалы существования областей расслаивания и установить оптимальные условия для проведения экстракции.
- Изучить фазовые равновесия в системах с химическим взаимодействием вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин (или 1,2,3-бензотриазол). Исследовать влияние неорганических кислот и дополнительных высаливателей на фазовое состояние системы.
- Исследовать распределение ионов металлов и их комплексов с органическими комплексообразующими реагентами в предлагаемых расслаивающихся системах.
- Выяснить возможность сочетания экстракции в нетрадиционных системах с физико-химическими методами определения ионов металлов и разработать соответствующие методики определения ионов металлов.

Научную новизну работы составляют:

- Впервые изучены фазовые равновесия систем, расслаивающихся в результате высаливания: вода – АПАВ (сульфонол, додецилсульфат натрия) – неорганическая кислота (хлороводородная или серная) при 75°С, вода – алкилбензолсульфокислота – неорганическая кислота (хлороводородная или серная) при 25°С и распределение в них ионов металлов и их комплексов с органическими реагентами.
- Впервые исследованы фазовые и экстракционные равновесия в расслаивающихся системах с химическим взаимодействием: вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин (или 1,2,3-бензотриазол).

Теоретическая и практическая значимость работы

- 1. Установлены температурно-концентрационные границы областей расслаивания, пригодных для целей экстракции в вышеперечисленных системах.
- 2. Показана целесообразность введения дополнительных органических комплексообразующих реагентов для расширения перечня экстрагируемых ионов и увеличения степени их извлечения. Введение в системы производных пиразолона позволяет количественно экстрагировать железо(III), галлий(III), таллий(III), скандий(III) и олово(II). В присутствии 1,10-фенантролина наблюдается количественная экстракция ионов никеля(II), меди(II) и кобальта(II). При использовании 1,2,3-бензотриазола возможно количественное извлечение меди (II) и селективное отделение ионов палладия от цветных металлов.
- Предложены методики экстракционно-фотометрического определения Ni(II) с 1,10-фенантролином и Cu(II) с 1,2,3-бензотриазолом и экстракционного отделения Pd(II) от цветных металлов.
- Дополнительное введение анионов комплекообразователей в систему вода алклибензолсульфокислота – антипирин приводит к количественному извлечению таллия (III) из хлоридных растворов, меди (II), цинка и железа (III) из тиоцианатных растворов.

5. Результаты по растворимости в изученных системах могут служить в качестве справочных данных.

Методология и методы диссертационного исследования

Изучение фазовых равновесий в системах вода – АПАВ – неорганическая кислота, вода – сульфонол – неорганическая кислота – диантипирилметан, вода – АПАВ – серная кислота – хлорид аммония, вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин (или 1,2,3-бензотриазол) базируется на результатах физикохимического анализа диаграмм растворимости. В работе также использованы традиционные методы изучения межфазного распределения ионов металлов, установления состава комплексов и их оптических характеристик.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных, аттестованных приборов физико-химических методов анализа и статистической обработкой. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на XV и XVII научнопрактической конференции студентов и молодых ученых «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2013, 2015); V региональной школе-конференции «Химический анализ и окружающая среда» (Пермь, 2013); Научнопрактической конференции «Innovations in Science and Humanities» (Пермь, 2014); IV и V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014, 2016, 2019); Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ 2015» (Москва, 2015); XXV, XXVI, XXVIII и XXIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015, 2016, 2018, 2019); VI региональной молодежной конференции «Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды» (Пермь, 2015); XVII и XX международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016, 2019); Х Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и дальнего Востока» (Барнаул, 2016); Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2017); Всероссийской школы-конференции с международным участием «Байкальская школа-конференция по химии – 2017» (Иркутск, 2017); IV и V молодежной школе-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2017, 2018); Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017); VI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации» (Чебоксары, 2017); V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2018).

<u>Публикации</u>

Основное содержание диссертации отражено в 29 работах. Список публикаций включает 13 статей, из них 6 в рекомендованных ВАК изданиях и тезисы 16 докладов.

<u>Личный вклад соискателя</u>

Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей три главы, выводов, списка литературы (186 наименования). Работа изложена на 155 страницах текста, содержит 68 рисунков и 30 таблиц.

В первой главе (обзоре литературы) обобщены имеющиеся в литературе сведения по фазовым равновесиям и закономерностям распределения ионов металлов в водных расслаивающихся системах на основе анионных ПАВ.

Во второй главе даны сведения о реактивах и методах исследования использованных в работе. Основные исследования выполнены с техническими АПАВ – сульфонолом и алкилбензолсульфокислотой и индивидуальным АПАВ – додецилсульфатом натрия.

В третьей главе приводятся результаты изучения фазовых равновесий и распределения ионов металлов в расслаивающихся системах с высаливанием: вода – сульфонол – HCl (или H₂SO₄), вода – додецилсульфат натрия – HCl (или H₂SO₄), вода – алкилбензолсульфокислота – HCl (или H₂SO₄) при температурах 23, 50 и 75°C в отсутствии и в присутствии органических комплексообразующих реагентов (антипирина, диантипирилметана и его гомологов, 1,10-фенантролина, 1,2,3-бензотриазола). Так же предложены методики экстракционного выделения ионов металлов в изученных системах и примеры аналитического использования полученных результатов.

В четвертой главе представлены результаты изучения фазовых равновесий и распределения ионов металлов в расслаивающихся системах с химическим взаимодействием вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин при температуре 23°C.

Положения, выносимые на защиту:

- Диаграммы растворимости тройных систем вода сульфонол HCl (или H₂SO₄), вода – додецилсульфат натрия – HCl (или H₂SO₄), вода – алкилбензолсульфокислота – HCl (или H₂SO₄), вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин, вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3-бензотриазол, разрезов четверных систем вода – сульфонол – диантипирилметан – HCl и вода – додецилсульфат натрия – H₂SO₄ – NH₄Cl.
- 2. Оптимальные для экстракции ионов металлов соотношения компонентов в изученных системах.
- Результаты систематического изучения распределения ионов металлов в выше перечисленных системах; состав извлекаемых комплексов и предложенные механизмы экстракции.

 Установленные условия экстракционного выделения таллия (III), железа (III), галлия, циркония, скандия, палладия (II) и методики экстракционнофотометрического определения никеля, меди (II).

ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ АНИОННЫХ ПАВ В ЭКСТРАКЦИИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Методы экстракции основаны на ограниченной взаимной растворимости жидкостей. Экстракционные системы могут быть гетерогенными изначально (традиционный тип), а могут расслаиваться под действием различных факторов. В последнем случае на гомогенную смесь экстрагента, реагента и анализируемого раствора оказывается воздействие, приводящее к появлению второй жидкой фазы: изменение кислотности, нагревание, введение высаливателей, химическое взаимодействие в системе [14–16]. Подобный подход позволяет избегать использования высокотоксичных пожароопасных органических растворителей, получать растворимые в воде экстракты, что удобно для последующих стадий анализа. Водные растворы многих органических растворителей: ацетон, диоксан, ацетонитрил, изопропанол, этанол [17–27] расслаиваются при введении неорганического высаливатель. Растворы полимеров, в частности полиэтиленгликоля (ПЭГ) [28–38], ПАВ различных типов, имеющее близкое к ПЭГ строение и ПАВ, не имеющие в своем составе оксиэтилированных групп, так же оказались способны к высаливанию.

В практике экстракционного метода значительный интерес вызывают расслаивающиеся системы на основе водных растворов анионных ПАВ (АПАВ).

Обзор литературы посвящен явлению расслаивания водных растворов АПАВ при введении неорганических солей, минеральных кислот, катионных или неионных ПАВ, а также экстракционным системам, полученным на основе них.

1.1. РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПАВ

Одним из наиболее перспективных методов является экстракция в самоорганизующихся средах [39] с участием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Исторически первой разработана мицеллярная экстракция (или экстракция в точке помутнения, cloud point extraction), основная на способности растворов неионогенных ПАВ при нагревании выше определенной температуры образовывать две жидкие фазы, одна из которых обогащается ПАВ [40–44]. Достоинствами мицеллярной экстракции являются высокая степень концентрирования при малом объеме анализируемого образца, способность ПАВ извлекать гидрофобные, гидрофильные и ионные соединения, хорошая совместимость с различными физико-химическими методами анализа [45]. В мицеллярной экстракции применяются в основном неиононные оксиэтилированные ПАВ, такие как Triton, PONPE, полиэтиленгликолевые эфиры спиртов или их смеси с другими типами ПАВ, растворы которых имеют относительно низкие температуры помутнения.

Модификацией метода мицеллярной экстракции является гельэкстракция ПАВ (surfactant gel extraction) [46], где образование второй жидкой фазы является следствием добавления к водному раствору ПАВ высаливателя (раствора соли или кислоты). В данном методе используются ПАВ всех классов, а также некоторые водорастворимые полимеры [47–49].

Использование анионных ПАВ имеет ряд преимуществ перед применением неионных ПАВ (НПАВ):

- Отсутствие в молекулах АПАВ хромофоров, поглощающих в УФ и видимой области спектра, позволяет сочетать экстракцию со спектрофотометрическими и люминесцентными методами.
- Независимость параметров экстракции от времени нахождения фаз в равновесии, что определяет высокую экспрессность метода.
- Разделение фаз обычно наблюдается при комнатной или более низкой температуре, что делает возможным извлечение нестабильных при повышенной температуре и легколетучих компонентов.
- Экстракция легко совмещается с хроматографическими методами, так как полярный характер ПАВ обеспечивает низкое время удерживания.
- Образующая фаза, обогащенная ПАВ, как правило, расположена сверху и имеет высокую вязкость, что облегчает ее отделение.

АПАВ в своем составе имеют сильно гидратированную анионную группу, поэтому обладают хорошей растворимостью в воде, однако отсутствие в их структуре полиоксиэтиленового фрагмента свидетельствует об отсутствии точки помутнения или ее температуре, превосходящей температуру кипения раствора ПАВ. Образование второй жидкой фазы наблюдается при изменении pH, введении дегидратирующих агентов (высаливателей) либо веществ, способствующие ассоциации молекул АПАВ в более крупные агрегаты.

1.2. СИСТЕМЫ С ВЫСАЛИВАНИЕМ ПАВ

Водные растворы ПАВ при концентрации выше ККМ имеют мицеллярную структуру и являются, по сути, микрогетерогенными системами [50]. Введение в них неорганических электролитов приводит к уменьшению значения ККМ, увеличению размера мицелл [51], уменьшению гидратной оболочки гидрофильной части мицеллы, понижению температуры точки помутнения. В результате мицеллы коагулируются и происходит выделение новой жидкой фазы. Как правило, неорганические кислоты являются более сильными высаливателями по отношению к АПАВ, чем неорганические соли и органические вещества.

1.2.1. Системы вода – оксифос Б – неорганический высаливатель

Оксифос Б ([$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m$]₂РООК, где n = 8–10, m = 6, калий бис-(алкилполиоксиэтилен) фосфат) является поверхностно-активным веществом анионного типа. Его водный раствор расслаивается на две прозрачные жидкие фазы под действием (NH₄)₂SO₄, Li₂SO₄, Na₂SO₄ [52], солей алюминия [53], NaCl, NH₄F, соли магния [54] и серной кислоты [55]. ПАВ неограниченно растворяется в воде. Неорганические соли в оксифосе Б практически не растворимы [56].

Изотермы растворимости трехкомпонентных систем вода – оксифос Б – неорганический высаливатель имеют сходную топологию. В качестве примера на рисунке 1.1 представлена фазовая диаграмма системы вода – оксифос Б – сульфат аммония. Установлены следующие фазовые области: L – ненасыщен-

ных растворов; L_1+L_2 – расслаивания; L_1+L_2+S – монотектического равновесия; L+S – кристаллизации соли. Область расслаивания располагается достаточно близко к водной вершине диаграммы состояния, т.е. расслаивание сохраняется и в разбавленных растворах. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. Равновесие в системах устанавливается достаточно быстро. Значение pH_{равн} водной фазы близко к нейтральному.



Рисунок 1.1 – Диаграмма растворимости системы вода – оксифос Б – (NH₄)₂SO₄ при 25°C.

Авторами работы [13] изучены закономерности высаливания оксифоса Б неорганическими солями. Высаливающая способность анионов уменьшается в ряду:

$$P_2 O_7^{4-} > SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > l^-,$$

что хорошо коррелирует с их абсолютной величиной энергии гидратации, а также соответствует ряду Гофмейстера. Лучшими высаливателями являются соли многоосновных кислородсодержащих кислот, обладающих структурирующим действием на водные растворы. В ряду галогенидов увеличение радиуса иона приводит к снижению высаливающей способности, однако при концентрации иодида калия более 2,5 моль/кг наблюдается резкое увеличение высаливающего эффекта [57].

Для однозарядных катионов высаливающая способность близка и незначительно уменьшается в ряду:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$$

Многозарядные катионы металлов обладают преимущественно всаливающим действием, что связано с ростом абсолютной величины энергии гидратации. Наличие областей расслаивания в системах с двухзарядными катионами металлов связано с высокой высаливающей способностью аниона соли. Интерес вызывают соли алюминия вследствие еще большего всаливающего действия иона алюминия по сравнению с двухзарядными катионами. Однако на диаграммах растворимости систем с солями алюминия установлено наличие областей расслаивания, занимающих большую часть диаграммы. Резкое увеличение высаливающей способности в этом случае можно объяснить возможностью взаимодействия катиона алюминия с фосфатной группой ПАВ и образованием водорастворимых, но более гидрофобных чем оксифос Б, соединений.

Высаливающая способность минеральных кислот определена по значениям минимальной концентрации кислот (мас.%), необходимой для получения гетерогенной смеси и интервалу концентраций кислот, при которых существует область расслаивания:

 $HNO_3(0,38) > H_2SO_4(0,4) > HCl(0,67) > HClO_4(0,73).$

Большинство изученных систем вода – оксифос Б – неорганический высаливатель обладают недостатками, затрудняющими их использование в целях экстракции. Так, в системах с солями алюминия область расслаивания занимает значительную часть диаграммы расворимости (>50%), но сохраняется только в достаточно кислых средах. При использовании этих систем, а также систем с солями магния и бария, в экстракции катионы металлов могут затруднить последующее выделение и определение экстрагированных компонентов. Системы с хлоридом натрия, сульфатами натрия и магния имеют относительно небольшие области расслаивания, что требует точного соблюдения соотношения компонентов. Сульфат лития – достаточно дорогостоящий реактив, а фторид аммония – токсичное вещество. В связи с этим, оптимальными для экстракции характеристиками обладает система вода – оксифос Б – сульфат аммония, имеющая развитую область расслаивания, которая сохраняется в широком интервале кислотности: от 3 моль/л концентрации аммиака до 5 моль/л H_2SO_4 и 4моль/л HCl [58]. Фазы систем остаются прозрачными при всех значениях pH. Кривые извлечения ряда катионов металлов в выбранной системе в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты представлены на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе вода – оксифос $E - (NH_4)_2 SO_4$ от концентрации HCl.

Данная система предлагается для выделения ионов циркония из водных растворов в присутствии хлороводородной кислоты. Наличие сульфата аммония в системе необходимо только для образования гетерогенной области двухфазного жидкого равновесия. Предлагаемые соотношения компонентов системы, мас. %: (NH₄)₂SO₄ – 10–15, оксифос Б – 10–15, вода – до 100. Цирконий практически количественно извлекается в интервале концентраций хлороводородной кислоты 2–6 моль/л. Механизм экстракции циркония с оксифосом Б заключается в обмене катиона калия на катион циркония.

В работе [59] исследовано распределение $1 \cdot 10^{-4}$ моль некоторых ионов металлов в системе на основе оксифоса Б и сульфата натрия. При экстракции большинства изученных ионов металлов, кроме Mo(VI), Cd и Ga в отсутствие неорганических кислот наблюдался осадок на границе раздела фаз. При изучении экстракции из сернокислых растворов установлено, что скандий количественно (R>99%) переходит в фазу ПАВ в виде белых пенообразных осадков на всем интервале концентраций H₂SO₄. Довольно высокие значения степени извлечения (до 96%) получены для молибдат-иона (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Зависимость степени извлечения 1·10⁻⁴ моль ионов металлов в системе вода – оксифос Б – Na₂SO₄ от концентрации H₂SO₄.

В системе вода – оксифос Б – $(NH_4)_2SO_4$ изучено распределение металлов в присутствие тиоцианат-ионов (рисунок 1.4) [60]. В связи с высокой степенью извлечения и наличием окраски комплексов металлов рассмотрена возможность разработки экстракционно-фотометрической методики определения кобальта в виде тиоцианатного комплекса. Определению не мешают щелочные, щелочноземельные элементы, алюминий, никель, хром(III), железо(II), РЗЭ, индий, так в оптимальных условиях определения кобальта они не экстрагируются. Цирконий, торий, скандий, марганец(II), цинк, олово(II), кадмий не снижают точности определения в количествах, не превышающих содержание кобальта в 100 раз, поскольку они не дают окрашенных комплексов. Максимальное влияние на определение кобальта оказывают более чем 0,5-кратные избытки Fe(III) и Cu(II), образующие с тиоцианат-ионами окрашенные комплексы. Для маскировки Fe(III) и Cu(II) используют аскорбиновую кислоту [61].

Помимо экстракции ионов металлов в системах на основе оксифоса Б рассмотрена экстракция органических соединений, например, фенола или органических красителей.



Рисунок 1.4 – Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе вода – оксифос $E - (NH_4)_2 SO_4$ от концентрации $H_2 SO_4$ в присутствии $NH_4 SCN (C_{NH_4SCN} = 0, 2 \text{ моль/л}, V_{общ} = 20 \text{ мл}).$

Найдена возможность экстракционно-фотометрического определения фенола с 4-аминоантипирином. Исследования показали, что степень извлечения фенола превышает 80% в широком интервале pH (1,5–8,5), при этом максимальное извлечение фенола составляет 93–95% при pH от 4,8 до 6,2. Градуировочный график линеен в интервале содержаний фенола от 0,2 до 2 мкг/мл [62].

В системах с сульфатом магния возможна экстракция органических красителей и их комплексов с металлами (таблица 1.1) [63]. За исключением нитрозо-R-соли, арсеназо I и арсеназо III, рассмотренные красители количественно извлекаются в фазу ПАВ (ф. ПАВ).

При использовании в качестве высаливателя сульфата аммония также изучено распределение фотометрических красителей. Помимо этого, рассмот-

рена возможность экстракции ионов галлия с пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ) и кобальта с пиридилазонафтолом (ПАН) [64]. Известно, что присутствие ПАВ оказывает на положительное влияние на спектрофотометрические характеристики комплекса галлия с ПКФ: увеличивается оптическая плотность растворов комплексов и их яркость [65].

Таблица 1.1 – Степень извлечения (R) и коэффициенты распределения (D) органических реагентов в системе вода – оксифос Б – MgSO₄

Реагент	С _{реагента} , моль/л	рН	А, нм	D	R
1-(2-Пиридилазо)резорцин	$2,70 \cdot 10^{-3}$	6,18	440	246,4	98,3
Ализаринкомплексон	$4,60.10^{-3}$	6,18	500	247,5	97,2
Сульфарсазен	$8,47 \cdot 10^{-4}$	6,86	420	103,0	93,9
Нитрозо-R-соль	$1,21 \cdot 10^{-3}$	6,18	370	3,1	61,9
Эриохромцианин R	$2,13 \cdot 10^{-3}$	4,50	500	365,1	98,2
Бромпирогалловый красный	7,15.10-4	6,18	552	244,7	96,8
1-(2-Пиридилазо)нафтол-2	$2,00 \cdot 10^{-5}$	6,18	470	126,0	96,0
Пирокатехиновый фиолетовый	6,00·10 ⁻⁴	6,18	430	260,9	97,7
Алюминон	$2,12 \cdot 10^{-3}$	6,18	320	595,5	98,2
Хромазурол S	$1,86 \cdot 10^{-3}$	6,86	540	434,7	99,0
Арсеназо І	$1,69 \cdot 10^{-3}$	6,86	380	11,4	64,1
Арсеназо III	$1,98 \cdot 10^{-4}$	6,86	370	-	<5

$$(V_{o \delta u ..} = 20 \text{ мл, } V_{\phi.\Pi AB} = 3,7 \text{ мл})$$

Исследовано извлечение ионов Fe(III), Sc(III), La(III), In(III) из хлороводородных растворов, ионов Cu(II) и Ni аммиачных растворов с ацетилацетоном (AA) [66], а так же Fe(III), Sc(III) и Cu(I) в присутствии антипирина (Ант) [67]. Установлены условия количественного извлечения железа (III) с AA и Ант.

На образование двухфазного жидкого равновесия в системах с оксифосом Б влияет не только введение высаливателя, но и изменение температуры [68]. Это связано с наличием в структуре оксифоса Б оксиэтильных фрагментов. В связи с этим оксифос Б оказался пригодным для мицеллярной экстракции ионов металлов [69].

1.2.2. Системы вода – алкилсульфонат или алкилсульфат – неорганический высаливатель

Алкилсульфаты имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, где n = 10–16. Наиболее часто применяемым в процессах экстракции является додецилсульфат натрия. Его растворы расслаиваются при изменении температуры и введении неорганических солей, например, KCl и NaCl [70, 71]. Известны примеры его применения для концентрирования гидрофобных органических субстратов катионной природы [72],протеинов [73] (рисунок 1.5), природных масел [74], а так же полиароматических углеводородов [75].



Рисунок 1.5 – Зависимость степени извлечения овальбумина в системах SDS – NaCl (1) и SDS – салициловая кислота – NaCl (2) от концентрации NaCl (C_{SDS} = 0,1 моль/л, С_{протеина} = 1 мг/мл, С_{кислоты} = 0,04 моль/л, pH 4, V_{общ.} = 10 мл).

Так же системы на основе додецилсульфата натрия применимы для разделения и концентрирования ионов металлов. В оптимальных концентрационных условиях: $4,2 \cdot 10^{-3}$ –0,15 моль/л SDS, $6,8 \cdot 10^{-2}$ –0,62 моль/л хлорида натрия и $3,8 \cdot 10^{-2}$ –7,0 моль/л аммиака, возможно отделение меди от цинка [76] или никеля [77], никеля и меди от палладия и платины (II) [78] в виде их комплексов с аммиаком. В присутствии 0,2 моль/л тиомочевины наблюдается экстракционное разделение свинца и олова, а также благородных металлов в виде их катионных комплексов с ней [79]. АПАВ в этих случаях является фазообразователем, а анион ПАВ образует ионный ассоциат с положительно заряженными аммиачными или тиомочевинными комплексами металлов. Процесс экстракции хорошо совместим с инструментальными методами исследования: методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, атомно-эмиссионной спектрометрией.

Триэтаноламиновые соли алкилсульфатов (ТЭСА) имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OSO_3NH(C_2H_4OH)_3$, где n = 10-18.

Изотерма растворимости тройной системы вода – ТЭСА – хлорид аммония представлена на рисунке 1.6. ПАВ с водой смешивается неограниченно. Хлорид аммония в нем не растворяется. На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L – ненасыщенных растворов; L_1+L_2 – расслаивания; L_1+L_2+S – монотектического равновесия: L+S – кристаллизации соли [80].



вода – $T \ni CA – NH_4Cl$ при 25°C.

Для изучения процессов экстракции выбраны следующие условия: общий объём системы – 15 мл, ПАВ – 0,6 г и NH₄Cl – 1,5 г. В этих условиях объём фазы ПАВ составляет 1,6 мл. Расслаивание устойчиво к разбавлению водой до

общего объема системы 23 мл. При отсутствии кислот значение $pH_{paвh.}$ равно 5,9. При увеличении концентрации HCl более чем 1,5 моль/л или H₂SO₄ выше 1,2 моль/л система становится гомогенной. В щелочной среде расслаивание сохраняется до 3,5 моль/л концентрации NH₃ или до 1,5 моль/л концентрации NaOH.

Экстракция ионов металлов в системе вода – ТЭСА – хлорид аммония неколичественная, что вызвано присутствием сильного комплексообразователя – триэтаноламина, используемого для маскировки большого числа ионов металлов в различных методах анализа. Максимум извлечения самария и цинка наблюдается при концентрации H_2SO_4 0,8 моль/л и составляет соответственно 14,3% и 13,1%. Извлечениециркония (IV) ~50% наблюдается при 0,13 моль/л концентрации кислоты. При отсутствии неорганических кислот степень извлечения кадмия составляет – 15,4%, скандия – 7,5%, и падает при увеличении концентрации кислоты. Экстракция железа(III) и таллия(III) в присутствии HCIмаксимальна при 0,17–0,3 моль/л концентрации кислоты.

Для повышения степени извлечения ионов металлов в системах с ТЭСА предложено введение в них органического комплексообразователя – Ант. При содержании компонентов: 0,6 г ТЭСА и 1,5 г NH₄Cl в объеме 15 мл, в присутствии 0,002 моль Ант область двухфазного жидкого равновесия существует в интервале концентраций HCl 0,1–3,0 моль/л.

Введение Ант увеличивает экстракцию ионов металлов, однако подобрать условия для количественного извлечения изученных элементов не удалось. В отсутствие кислоты экстракция ионов скандия с Ант достигает 75%. Характер кривых извлечения позволяет предположить, что в этом случае наблюдается извлечение катионных комплексов Sc с антипирином по координационному механизму. Введение кислоты приводит к резкому падению экстракции вследствие разрушения катионного комплекса.

Алкилсульфонаты. Изучен ПАВ (AC) общей формулы($C_nH_{2n+1}C_mH_{2m+1}$)CHSO₃Na, где n+m = 11–17. В качестве высаливателей использовались LiCl, LiBr, KSCN, KHCO₃, NH₄F, NH₄NO₃,NH₄Cl. Отличитель-

ной особенностью данных систем является то, что фаза ПАВ представляет собой белую подвижную стабильную эмульсию. Наибольший интерес представляет система вода – AC – нитрат аммония, поскольку равновесие в ней устанавливается быстрее, чем с другими солями.

Изотерма растворимости тройной системы вода – AC – нитрат аммония представлена на рисунке 1.7. ПАВ с водой смешивается неограниченно. Нитрат аммония в нем не растворяется. На диаграмме располагаются следующие фазовые области: L – ненасыщенных растворов; L_1+L_2 – расслаивания; L_1+L_2+S – монотектического равновесия; L+S – кристаллизации соли.



Рисунок 1.7 – Изотерма растворимости системы вода – AC – NH₄NO₃ при 25°C.

Для изучения экстракционных возможностей системы выбрана смесь, в которой массовое соотношение ПАВ:соль равно 1:1,76 при суммарной массе компонентов 3,525 г (1,275 г алкилсульфоната и 2,25 г нитрата аммония) в объёме 15 мл. В этих условиях объём фазы ПАВ составляет 2,4 мл. При увеличении объёма системы более 22 мл система становится гомогенной. В отсутствии кислот значение pH_{равн} равно 5,66. При увеличении концентрации HCl более чем 1,0 моль/л расслаивание исчезает. Введение щелочи и аммиака приводит к резкому уменьшению объема фазы ПАВ: с 2,4 мл в тройной системе до 0,8 мл в

присутствии 0,01 моль/л концентрации NaOH или NH₃. При дальнейшем увеличении pH объем фазы ПАВ продолжает уменьшаться и при концентрации NH₃ более 2,0 моль/л, а NaOH более 1,0 моль/л двухфазное жидкое равновесие исчезает.

Экстракция $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов изученных металлов неколичественная во всем интервале кислотности серной и хлороводородной кислот. Степень извлечения Fe(III) не превышает 30%. С ростом концентрации HCl в системе степень извлечения железа(III) увеличивается, но количественной экстракции не наблюдается, поскольку при кислотности более 0,5 моль/л система гомогенизируется. С целью увеличения экстракции ионов металлов предложено влияние комплексообразующих реагентов: Ант и ДАМ [81], на фазовые и экстракционные равновесия в системе с AC.

Водные растворы АС расслаиваются на две жидкие фазы в присутствии неорганических кислот. Область расслаивания системы с АС при добавлении Ант существует в интервале концентраций HCl от 1 до 3 моль/л, что несколько уже, чем в присутствии нитрата аммония. В системе с ДАМ в интервале концентраций HCl от 1 до 4 моль/л наблюдается устойчивое равновесие двух жидких фаз, при этом обе фазы прозрачные, расслаивание четкое, осадки отсутствуют.

Изучение распределения ионов скандия, железа (III), циркония и таллия (III)с Ант и ДАМ не позволило найти условия количественного извлечения данных металлов. Максимальная степень извлечения Tl(III) с Ант в системе вода – AC – NH₄NO₃составила 90%, Sc(III) – 59, Fe(III) – 49,Zr(IV) – 40.

1.3. ЭКСТРАКЦИЯ ИОННЫМИ АССОЦИАТАМИ АПАВ

АПАВ способны образовывать ионные ассоциаты с ионами какого-либо КПАВ (обычно четвертичных аммониевых оснований), положительно заряженными соединениями [71, 82, 83], протонированными комплексообразователями [84].

1.3.1. Смесь АПАВ и КПАВ

Образование ионных ассоциатов АПАВ и КПАВ приводит к увеличению гидрофобности системы [85] и понижению температуры помутнения [86]. В литературе встречается термин «водная двухфазная система» (aqueous two-phase systems, ATPS). Если обозначить АПАВ как R_nAM (R – углеводородный радикал, n = 1-2, $A = POO^-$, SO_2^- , SO_3^- ; M = K, Na, H), а КПАВ как R_4NX (R – углеводородный радикал, X = Cl, Br), то возникновение расслаивания, в связи с образованием ионного ассоциата за счет взаимодействия ионных групп ПАВ, можно записать уравнением:

$$R_nAM_{(B)} + R_4NX_{(B)} = (R_nA^- \cdot R_4N^+)_{(0)} + MX_{(B)},$$

где индексы (о) и (в) отвечают соответственно органической и водной фазам. Введение в системы неорганических высаливателей: NaBr, (NH₄)₂SO₄Na₂SO₄, понижает температуру образования двухфазного жидкого равновесия и увеличивает площадь расслаивания [87]. В таблице 1.2 представлены КПАВ, наиболее подробно изученные в смеси с АПАВ для целей экстракции.

KIIAB	Формула	Ссылка
Додецилпиридиний хлорид (бромид) (DPCl, DPBr)	$C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl(Br)$	[88]
N-додецил-N-		
метилпиперидиний	C ₁₂ H ₂₅ N(C ₅ H ₁₀)CH ₃ Cl	[85]
бромид(C ₁₂ MDB)		
Додецилтриметиламмоний	$C \parallel N(C \parallel) P_{\pi}$	[00 00]
бромид (DTAB)	$C_{12}\Pi_{25}\Pi(C\Pi_3)_3\Pi$	[89, 90]
Цетилтриметиламмоний	$C \cup N(C \cup D_r)$	[01]
бромид(СТАВ)	C ₁₆ H ₃₃ IV(CH ₃) ₃ DI	[91]
Тетра-N-бутиламмоний	$(C \mathbf{H}) \mathbf{ND}_{r}$	[02]
бромид	(C4119)41 VB I	[92]
N-алкил-N,N-2-		
дигидроксиэтил-N-	$C_nH_{2n+1}(CH_2OH-CHOH)_2N(CH_3)Br$,	[03]
метиламмоний бромид	где n = 12, 14, 16	[93]
C _n DHAB,		
Пуралици	$C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N(CH_3)_mN(CH_3)_2C_nH_{2n+1}Br_2$	[0/1
Джемини	где n = 12–16, m = 2–12	ניין
Алкилбензилдиметиламмо-	$[C_{n}H_{2n+1}N^{+}(CH_{3})_{2}CH_{2}C_{6}H_{5}]Cl,$	[05]
ний хлорид (Катамин АБ)	где n = 10–18	[23]

Таблица 1.2 – КПАВ, применяемые для экстракции в смеси с АПАВ

Примером расслаивающейся системы на основе АПАВ и КПАВ является смесь катамина АБ (R_4NCl) и оксифоса Б (R_2PO_2K). В системе вода – катамин АБ – оксифос Б наблюдается замкнутая область расслаивания, площадь которой увеличивается при повышении температуры. Система является условно трехкомпонентной, т.к. используемые ПАВ представляют собой смесь гомологов. По результатам исследований выбрано соотношение катамин АБ : оксифос Б равное 32,5:67,5 (КО-67,5) (рисунок 1.8), водные растворы которого имеют минимальную температуру расслаивания.

Так же изучена возможность высаливания смеси КО-67,5 сульфатом аммония при 25°С, в связи с тем, что расслаивание без введения неорганической соли наблюдается только при температуре выше комнатной. Растворимость в системе изучена изотермическим методом сечений (рисунок 1.9). Вершина КО-67,5 соответствует смеси ПАВ, содержащей \approx 16 мас.% воды. На фазовой диаграмме найдены области ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L₁+L₂), и монотектического равновесия (L₁+L₂+S).



Рисунок 1.8 – Граница области расслаивания в тройной системе вода – катамин АБ – оксифос Б при различных температурах.



На основании ряда требований: максимально возможное содержание воды в расслаивающихся смесях, приемлемый для работы относительный объем фазы ПАВ (отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы), быстрое установление равновесия, стабильность образующихся фаз во времени, выбраны оптимальные параметры процесса экстракции в системах вода – KO-67,5 и вода – KO-67,5 – (NH₄)₂SO₄ (таблица 1.3).



Таблица 1.3 – Оптимальные параметры экстракции

*C_{max} – максимальная концентрация, при которой существует расслаивание.

При изученных соотношениях фаза ПАВ в системе КО-67,5 – вода находится внизу, при содержании кислот >2,0 моль/л наблюдается инверсия расположения фаз, равновесие устанавливается в течение 20–30 мин. В системе с (NH₄)₂SO₄фаза ПАВ находится вверху, однако полное расслаивание фаз происходит в течение 1 суток. Расслаивание в системах устойчиво к действию кислот, с ростом концентрации которых наблюдается уменьшение относительного объема фазы ПАВ. Введение кислот приводит к разрушению ионного ассоциата и высаливанию уже ПАВ, а с дальнейшим ростом их концентрации – к протонированию атомов кислорода оксиэтиленовых фрагментов молекул оксифоса Б и гомогенизации системы вследствие приобретения мицеллами ПАВ поверхностного положительного заряда. Введение в систему сульфата аммония расширяет интервал кислотности, в котором стабильно расслаивание. Наблюдаемый эффект может быть связан с высокой высаливающей способностью сульфат-ионов.

Исследовано распределение ряда катионов металлов в системах вода – KO-67,5 и вода – KO-67,5– $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии хлороводородной кислоты (рисунок 1.10–1.11). В зависимости от содержания кислоты и высаливателя в системе возможны различные механизмы экстракции ионов металлов. В отсутствие кислоты образующийся в экстракте ионный ассоциат КПАВ·АПАВ выступает в качестве катионообменного экстрагента и концентрирует катионы металлов за счет образования соединений с анионом оксифоса Б:

$$n(R_2PO_2 \cdot R_4N)_{(0)} + M^{n+}{}_{(B)} = M(R_2PO_2)_{n}{}_{(0)} + nR_nN^{+}{}_{(B)}$$

Введение в систему кислот приводит к разрушению ассоциата и протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул оксифоса Б. Образующиеся катионы ПАВ способны экстрагировать катионы металлов в виде ацидокомплексов по анионообменному механизму. Например, для катионов железа(III) можно записать следующие уравнения:

$$R_{n}N^{+}_{(B)} + [FeCl_{4}]^{-}_{(B)} = R_{4}N[FeCl_{4}]_{(0)},$$

$$R_{2}PO_{2}H \cdot H^{+}_{(B)} + [FeCl_{4}]^{-}_{(B)} = (R_{2}PO_{2}H \cdot H)[FeCl_{4}]_{(0)}.$$

Так же в отсутствие кислоты, вследствие наличия в растворе хлоридионов, входящих в состав катамина АБ, возможна экстракция ряда металлов по анионообменному механизму. В частности, в случае таллия реализуется реакция:

$$(R_2PO_2 \cdot R_4N)_{(0)} + [TlCl_4]_{(B)}^- = R_4N[TlCl_4]_{(0)} + R_2PO_{2(B)}^-.$$



Рисунок 1.10 – Экстракция 1·10⁻⁴ моль/л катионов металлов в системе вода – KO-67,5 в присутствии HCl.

В отсутствие высаливателя (рисунок 1.10) экстракция всех изученных металлов неколичественная. Более чем на 90% извлекаются Tl(III) по анионообменному механизму и Zr(IV) по катионообменному механизму. Образование труднорастворимых соединений оксифоса Б и ряда металлов (In(III), Zn(II), Fe(III)) в отсутствие кислоты приводит к разрушению фазы ПАВ и образованию осадков.



Рисунок 1.11 – Экстракция 1·10-4 моль/л катионов металлов в системах вода – KO-67,5 (а) и вода – KO-67,5 – (NH₄)₂SO₄ (б) в присутствии HCl.

Экстракция в присутствии сульфата аммония протекает несколько иначе (рисунок 1.11). По анионообменному механизму количественно извлекаются Cd(II) во всем изученном интервале кислотности и Tl(III) в интервале концентраций HCl 0,5–1,5 моль/л. Степень извлечения Zr(IV) практически не зависит от кислотности и не превышает 85%.

Кривые извлечения катионов Fe(III) и Ga(III)которых характеризуются минимумом, отвечающим смене механизма экстракции с координационного на анионообменный. Падение степени экстракции цинка при повышении кислотности (>3 моль/л HCl) может быть связано с образованием трудноизвлекаемых высокозарядных хлоридных ацидокомплексов. При повышении кислотности экстракция индия сопровождается образованием малорастворимого соединения с оксифосом Б, вследствие увеличения конкуренции с протоном за реагент степень извлечения индия падает.

Другие примеры смесей АПАВ и КПАВ, предложенных для экстракции различных веществ, представлены в таблице 1.4.

Определяемое вещество	Система	Объект	Ссылка
Сульфонамиды	SDS/DTAB/ гексафтороизопропанол	Водопроводная и подземная вода	[96]
Фторхинолоны	LA ¹ /DTMAH ²	Молоко	[97]
Фосфорорганические пестициды	SDS/DTAB/NaCl SDS/CTAB/NaCl	Фрукты	[98]
Бычий сывороточный альбумин	SDS/CTAB/NaBr	Стандартные образцы	[99]
Бензол	DPDS ³ /DTAB	Стандартные образцы	[100]
Тианин	SDS/CTAB	Сточные воды	[87, 91]

Таблица 1.4 – Применение смесей АПАВ и КПАВ в экстракции

¹LА – лауриловая кислота

²DTMAH – додецилтриметиламмоний гидроксид

³DPDS – алкилдифенилоксиддисульфонат натрия

1.3.2. Смесь АПАВ и ионная жидкость

Ряд органических веществ, например, ионные жидкости (ИЖ), способны вступать в гидрофобное и электростатическое взаимодействие с молекулами АПАВ, уменьшая при этом их растворимость. В этом случае АПАВ используются как эмульгаторы при экстракции, в присутствии высаливателя облегчают образование второй жидкой фазы и обеспечивает легкое разделение фаз [101, 102]. ИЖ в данном способе являются экстрагентами. Смеси на основе АПАВ и ИЖ предложены для определения:

- антибиотиков в меде смесью додецилсульфата натрия и 1-октил-3метилимидазолий бромида с последующим определением ВЭЖХ [103];
- дутастерида в фармакологических препаратах и биологических образцах смесью додецилсульфата натрия и 1-гексил-3-метилимидазолий бромида [104];
- фенольных соединений ионной жидкостью на основе АПАВ тетрабутилфосфоний диоктилсульфосукцинатом ([4C₄P][AOT]) с детектированием капиллярным электрофорезом [105];
- родамина Б смесью 1-тетрадецил-3-триметилимидазолий бромида и додецилсульфата натрия в безалкогольных напитках [106];
- L-триптофана в стандартных образцах смесью додецилбензолсульфоната натрия и 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторобората [107].

1.4. ЭКСТРАКЦИЯ СМЕСЯМИ АПАВ И НПАВ

Введение НПАВ приводит к снижению температуры помутнения за счет специфического (преимущественно гидрофобного) взаимодействия между молекулами ПАВ [108–110]. Примеры извлечения неорганических и органических соединений смесями АПАВ и НПАВ представлены в таблице1.5.

В качестве неионных ПАВ чаще всего используются полиэтоксиэтилированные ПАВ TritonX-100 формулы $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_n$ где n = 9–10 [111] и Triton X-114 формулы $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_n$ где n = 7–8. Так же применяют полиоксиэтилированный эфир нонилфенола PONPE формулы $C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$, где n = 7–20, или полиэтоксиэтилированные спирты общей формулы C_iE_j , например Brij 30 ($C_{12}E_4$), Brij35 ($C_{12}E_{23}$), Brij 56 ($C_{16}E_{10}$).

Определяемое вещество	Система	Система Объект	
Свободный Cl_2	SDS/TritonX-114/NaCl	Питьевая, речная вода, вода из бассейна	[112]
NO ₂	SDS/Triton X-114/NaCl	Водопроводная вода, молоко	[113]
Клавулановая кислота	AOT ¹ /TritonX-114/NaCl AOT/TritonX-114	Биореактор	[114]
Cr(III)	SDBS ² / C _i E _j	Стандартные образцы	[115]
Cr(VI), Cr(III)	SDS/TritonX-114/HCl	Водопроводная и речная вода	[116]
Доксазозин, альфузозин	SDS/PONPE	Фармакологические препараты, моча, кровь	[117]
Фулвостатин	SDS/ TritonX-114/TBAB ³	Сточная и речная вода	[118]

Таблица 1.5 – Применение смесей АПАВ и НПАВ в экстракции

¹АОТ – аэрозоль ОТ, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

²SDBS – додецилбензолсульфонат натрия

³ТВАВ – тетра-N-бутиламмоний бромид

1.5. ЭКСТРАКЦИЯ ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ ПАВ

При использовании в качестве растворителя органических веществ образуются стабильные эмульсии, молекулы ПАВ в которых находятся в виде обратных мицелл. Гидрофобные «хвосты» молекул ПАВ в таких мицеллах расположены на поверхности, а гидрофильные «головы» – внутри. Образующиеся мицеллы способны эффективно солюбилизировать гидрофильные и имеющие положительный заряд молекулы. Введение неорганических высаливателей разрушает эмульсию, при этом обратные мицеллы концентрируются в фазе, обогащенной органическим растворителем [119, 120]. Данный метод успешно применяется при концентрировании белков [121, 122] и ферментов [123].

Одним из самых применяемых АПАВ в данном направлении является ди-2-этилгексилсульфосукцинат (аэрозоль ОТ, АОТ). Некоторые примеры его применения в экстракции приведены в таблице 1.6.

Извлекаемое вещество	Система	Ссылка	
Лектин	АОТ/изооктан/NaCl	[121]	
	АОТ/изооктан/КС1	[124, 125]	
Соевый протеин	АОТ/гексан		
Амилаза	АОТ/изооктан/КС1	[123]	
Аминокислоты, β-	$\Lambda OT/\mu_{200}$	[122 126]	
галактозидазы	AOT/ISOOKIAH	[122, 120]	
Полисахариды	АОТ/гептан	[127]	
Гемоглобин	SDS/н-пентанол	[128]	
Φτοργιμιστου	SDS/1-октанол	[120]	
Фторхинолон	SHS ¹ /1-октанол	[129]	
РЗЭ	АОТ/алифатические растворители	[130]	

Таблица 1.6 – Применение обратных мицелл АПАВ в экстракции

¹SHS – гексадецилсульфонат натрия

1.6. КИСЛОТНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

При введении в растворы АПАВ неорганических кислот наблюдается расслаивание, основанное на реакции образования соответствующей слабой кислоты из АПАВ и последующего высаливания ее избытком минеральной кислоты [131]. В сильнокислых растворах (выше 4,0 моль/л кислоты) возможно протекание гидролиза с образованием соответствующего спирта по уравнению реакции [132]:

 $C_nH_{2n+1}SO_4Na + H_2O = C_nH_{2n+1}OH + NaHSO_4.$

Системы на основе додецилсульфата натрия и хлороводороной кислоты применяются для извлечения: пирена и его производных [133], ПАУ [134], инсектицида этофенпрокса в природных образцах [135], пестицидов карбарила и 1нафтола в водных образцах [136]. При введении в системы с SDS и HCl 2нафтиламин-1-сульфоновой кислоты авторы [137] экстрагируют карбарил из воды и овощей.

Рассмотренные системы на основе АПАВ могут являться приемлемой альтернативой традиционным экстракционным системам, также применимы для решения задач по разделению, концентрированию и определению элементов. Системы не содержат токсичных и пожароопасных компонентов, что является несомненным преимуществом по сравнению с органическими растворите-
лями. Однако в изученных системах с техническими алкилсульфатами и сульфонатами с большинством высаливателей удовлетворительных результатов получено не было. Наибольший интерес вызывает индивидуальный додецилсульфат натрия, но он имеет достаточно высокую стоимость. В связи с этим представляло интерес изучить фазовые и экстракционные равновесия в системах, содержащих сходные с SDS по строению технические АПАВ сульфонол и алкилбензолсульфокислоту, обладающих меньшей стоимостью. А так же сравнить их эффективность с системами на основе SDS. Исследования позволят расширить перечень АПАВ, применяемых в экстракции как компоненты расслаивающихся систем, найти условия извлечения ионов различных металлов, рассмотреть процессы комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами в системах данного типа.

ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

1. СУЛЬФОНОЛ, ТУ 2481-135-07510508-2007,белого или светло-желтого цвета порошок, гранулы или чешуйки. Анионное ПАВ общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где n = 12–18, представляет собой смесь натрий алкилбензо-сульфонатов на основе керосина. Состав, %: основное вещество – 80; сульфат натрия и сульфит натрия – 15; несульфированные соединения – 3; железо – 0,05; влага – 2. По причине гигроскопичности сульфонола, перед использованием его обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение пяти часов. Высушенный сульфонол хранили в эксикаторе.

Свойства: слабо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, уайт-спирите, бензоле, четырёххлористом углероде; не выпадает в осадок из разбавленных растворов минеральных кислот, щелочей, солей меди; в жесткой воде, растворах хлорида натрия, солей алюминия и бария выпадает в осадок.

Область применения: основа композиции для очистки сырой шерсти, крашения тканей, очистки поверхности металлов, промывки бумагоделательных машин; пенообразующий агент для домашнего хозяйства; первичный эмульгатор при эмульсионной полимеризации; смачиватель.

Токсичность: порог раздражающего действия на кожу – 6%, порог сенсибилизирующего действия – 10%, малотоксичен. ЛД₅₀– 5,45±0,60 г/кг; VI группа. Биоразлагаемость – 80% [56].

2. ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ, ч.д.а., белый порошок. Анионное ПАВ формулы C₁₂H₂₅OSO₃Na.

Свойства: растворим в воде, хлороформе, метаноле, бутаноле, не растворим в диэтиловом эфире, бензоле, диоксане (до 40°С); устойчив в разбавленных растворах минеральных кислот и щелочей, в жесткой воде.

Области применения: хороший пенообразователь; эмульгатор и солюбилизатор при эмульсионной полимеризации СК; смачиватель, диспергатор, мягчитель для шелка; стабилизатор пероксидных иперборатных ванн; основа моющих композиций в косметике.

Токсичность: ЛД₅₀– 2,7 г/кг (белые крысы внутрибрюшинно), порог раздражающего действия на кожу – 12%. Биоразлагаемость – 95%, ПДК – 20 мг/л. 3. АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА, ТУ 2481-026-05766480-2006, марка А, коричневая мутная жидкость, $\eta_{20} = 0,1$ Па·с. Анионное ПАВ общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где n = 10–14.Состав, %: основное вещество – 96,8, серной кислоты – 0,9, несульфированные соединения – 1,8.Токсичность: Ш класс опасности.

Область применения: катализатор отверждения магнитных лент, сырье для получения других ПАВ, изготовление эмульсий пестицидов и средств для защиты растений; как дисператор для искусственных кож и пленочных изделий; в производстве пенопласта [138].

4. Концентрированные хлороводородная (ρ = 1,832 г/мл), серная (ρ = 1,832 г/мл), азотная (ρ = 1,39 г/мл), уксусная (ρ = 1,049 г/мл) кислоты, ч.д.а. [139]. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированных кислот.

5. Антипирин (2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он) ч.д.а., pK_b = 12,5 (вода) [140].

6. Диантипирилметан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)метан)
ч.д.а., pK_b = 11,85 (вода)[141].

7. Диантипирилбутан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)бутан)
ч.д.а., pK_b = 10,7 (вода).

8. Диантипирилгептан(ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)гептан)
ч.д.а., pK_a = pK_b (вода).

9. 1,10-фенантролин (*о*-фенантролин), ч.д.а., pK_b = 4,96 [142, 143].

10. 1,2,3-бензотриазол, ч., pK_b = 8,2 (25°С, вода) [144, 145].

11. Аммиак концентрированный ($\rho = 0,897$ г/мл), ч.д.а.

12. Раствор ЭДТА 0,025 моль/л готовили из фиксанала. Растворы металлохромных индикаторов готовили в соответствии с прописью методик [146].

13. Растворы GaCl₃, ZnSO₄, CdCl₂, In₂(SO₄)₃, CuSO₄, NiSO₄, NiCl₂, CoSO₄, CoCl₂, La(NO₃)₃, готовили растворением точной навески соли квалификации х.ч. или ч.д.а. в дистиллированной воде. Растворы солей металла с низкой концентрацией готовили разбавлением исходного раствора.

14. Хлорид железа FeCl₃, 0,5 моль/л раствор готовили растворением точной навески соли в 0,1 моль/л растворе HCl.

15. Хлорид олова SnCl₂, 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески соли в 2 моль/л растворе HCl.

16. Сульфат скандия $Sc_2(SO_4)_3$, 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески соли в воде с добавлением 0,5 мл 5 моль/л H_2SO_4 на 100 мл раствора.

17. Сульфат циркония Zr(SO₄)₂, 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески соли на 1 моль/л H₂SO₄.

18. Раствор Tl₂(SO₄)₃ 0,1 моль/л готовили на 1 моль/л H₂SO₄ из навески оксида таллия Tl₂O₃. Навеску предварительно выпаривали с конц. серной кислотой.

19. Хлорид палладия PdCl₂, 0,022 моль/л раствор готовили растворением точной навески соли в 6 моль/л растворе HCl.

20. Межгосударственный стандартный образец (МСО) состава раствора ионов металлов РМ – 24 0244:2001 железо, кобальт, никель, медь. Концентрация ионов 1,0 мг/л, фон 1 моль/л HNO₃.

21. Стандартный образец сплава никеля № 916. Состав, %: Ni – 97,6, Co – 0,6,Cu – 0,55, Fe – 1,02. Навеску сплава растворяли в 15 мл царской водки. Полученный раствор охлаждали, переносили в мерную колбу на 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой.

22. 10%-ный раствор аскорбиновой кислоты готовили растворением точной навески в воде.

23. 30%-ный раствор перекиси водорода, ч.д.а.

24. Нитрат висмутаВі(NO₃)₃, 0,025 моль/л. Точную навеску соли растворяли в 10–17 мл концентрированной HNO₃, добавляли 4 гNH₄NO₃, доводили до 1 л 1 моль/л HNO₃.

25. Ацетон, ч.д.а.

26. Этанол, ч.д.а.

27. Уротропиновый буферный раствор, pH 5,0 (30 г уротропниа, 10 мл CH₃COOH (конц.) на 500 мл раствора).

28. Уротропиновый буферный раствор, pH 5,5 (60 г уротропниа, 10 мл CH₃COOH (конц.) на 500 мл раствора).

29. Ацетатный буферный раствор, pH 3,27 (144 мл CH₃COOH (конц.), 5,74 г CH₃COONa на 1 л раствора).

30. Ацетатный буферный раствор pH4,58 (735 мл 0,2 моль/л CH₃COOH, 265 мл 0,2 моль/л CH₃COONa).

31. Аммиачный буферный раствор, pH 9,7 (80 г NH₄Cl,100 мл NH₃ (конц.) на 1 л раствора).

32. Хлорид аммония NH₄Cl, 1 моль/л раствор готовили растворением точной навески соли в воде.

33. 20%-ный раствор уротропина готовили растворением точной навески в воде.

2.2. ПРИБОРЫ

- аналитические весы ACCULAB Atilon (точность взвешивания $\pm 0,0001$ г);
- технические весы Веста Серия В (точность взвешивания $\pm 0,01$ г);
- рН-метр/ионометр МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-101;
- рефрактометр ИРФ-454Б2М;
- вискозиметры капиллярные стеклянные ВПЖ-2: d₁ = 0,99 мм (K = 0,09066 мм²/c²), d₂ = 0,56 мм, d₃ = 2,73 мм;
- термостатирующая баня ТЖ-ТБ-01/16;
- Ареометры ГОСТ 18481-81;
- Спектрофотометры ЮНИКО 1201 и СФ-2000;

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр iCE 3500;
- Шейкер возвратно-поступательный Heidolph Promax 1020.
- Анализатор элементного состава Elementar Vario EL cube.

2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.3.1. Определение растворимости методом рефрактометрии

Растворимость сульфонола и антипирина в воде исследовали рефрактометрическим методом. Для этого готовили смеси-навески общей массой 5,0000 г с различным содержанием реактива и воды. Полученные навески выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов и определяли показатель преломления жидкой фазы. Отсчет значений производили для двух-трех проб одного раствора и дважды для каждой пробы при различных положениях лимба дисперсии. Принятое значение было средним из приведенного количества измерений. На основании полученных данных строили график зависимости показатель преломления – концентрация раствора, %» и по перегибу на кривой определяли растворимость.

2.3.2. Определение кинематической вязкости растворов алкилбензолсульфокислоты

Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Определение кинематической вязкости проводят двумя способами.

Если известна константа вискозиметра (К), то измеряют время истечения жидкости (Т, не менее трех раз) и рассчитывают кинематическую вязкость раствора АБСК (v) по формуле:

$$v_{p-pa A B C K} = \frac{g_n}{g_0} \cdot T \cdot K,$$

где g_n – ускорение свободного падения на широте, которой проводится измерение (г. Пермь (58° С.Ш.) – 9,8175 м/c²), $g_0 = 9,807$ м/c² – стандартное ускорение свободного падения.

Если константа вискозиметра неизвестна, то предварительно калибруют вискозиметр по воде, измеряя время истечения в нем дистиллированной воды (T_{H₂O}). Устанавливают время истечения исследуемого раствора (T). Все исследования проводят не менее трех раз, для последующего расчета берут средние значения. Кинематическую вязкость находят но формуле:

$$v_{p-paABCK} = v_{H_2O} \cdot \frac{T}{T_{H_2O}},$$

где $v_{H_2O} = 0,8965 \text{ мм}^2/c$ – кинематическая вязкость воды при 25°C.

2.3.3. Определение константы ионизации алкилбензолсульфокислоты методом потенциометрического титрования

Константу кислотности алкилбензолсульфокислоты определяли методом потенциометрического титрования. 50 мл раствора АБСК с концентрацией 0,01 моль/л титровали 0,1 моль/л раствором NaOH. Контроль pH осуществляли с применением комбинированного электрода ЭСК-10603/7 и ионометра Мультитест ИПЛ-01. Расчет показателя константы кислотности (pK_a) осуществляли по формуле:

$$pK_a = lg \frac{(1 - \alpha)C_{HL} - [H^+]}{\alpha C_{HL} + [H^+]} + pH$$

где $\alpha = \frac{V_{\rm T}}{V_{\rm T9}}$ – степень нейтрализации, в долях единицы;

V_т-общее количество добавленного титранта;

V_{ТЭ}-количество титранта, пошедшее на титрование;

С_{нL}-концентрация кислоты в пробе, моль/л;

[H⁺] – равновесные концентрации ионов в точке расчета на кривой титрования, моль/л [147].

2.3.4. Построение фазовых диаграмм систем

При графическом изображении диаграмм растворимости и проведении расчетов, за вершину, отвечающую ПАВ, принят технический продукт, без пересчета на чистое вещество. За вершину кислоты принят раствор концентрированной кислоты. Все диаграммы растворимости построены в массовых процентах, температура выражена в градусах Цельсия (°С). Изученные системы, за исключением систем с SDS, являются условно трехкомпонентными, так как используемые ПАВ представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь гомологов, и имеют в своем составе технологические примеси. Системы с сульфонолом и SDS изучены при 50 и 75°С, системы с АБСК при 23±2°С. Регистрацию фазовых переходов проводили визуально [148].

Изучение фазовых областей в системах вода – сульфонол (или SDS) – неорганическая кислота проводили несколькими способами.

В первом случае готовили растворы ПАВ и кислоты различной концентрации. В чистые, сухие и взвешенные пробирки вносили 2 г раствора ПАВ или навеску самого ПАВ (погрешность аналитических весов 0,0002 г) и титровали раствором кислоты при постоянном перемешивании и температуре (50 или 75°C) до изменения фазового состава смеси (появление устойчивой опалесценции, расслоение). По полученным данным рассчитывали содержание компонентов в смеси и отмечали точки на фазовой диаграмме. Аналогичные исследования проводили, титруя взвешенный раствор кислоты раствором ПАВ. Титрование повторяли 2–3 раза до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,5 мас.%.

Для изучения фазового состояния смесей, составы которых лежат ниже прямой «раствор кислоты – растворимость ПАВ», в чистых, сухих и взвешенных пробирках готовились смеси, содержащие различные соотношения ПАВ и кислоты общей массой 1,0000 г. Смеси титровали дистиллированной водой, на-гревали при постоянном перемешивании и определяли фазовый состав [149].

Исследования разрезов четверной системы вода – сульфонол – ДАМ – НСІ проводили, используя выбранные согласно [151, 152] сечения, проведенные из вершины раствора кислоты на сторону сульфонол – ДАМ. В чистые сухие пробирки помещали навески ПАВ и ДАМ общей массой 1 г, при различных соотношениях компонентов. Полученные смеси титровались приготовленным раствором кислоты определенной концентрации. Смеси термостатировали при постоянном перемешивании и определяли фазовый состав. По полученным данным на диаграммах состояния отмечали точки, соответствующие фазовым переходам. Вследствие сложности полученных схем для графологических расчетов, состав фаз, отвечающих кристаллизации, подробно не исследован.

Для установления влияния различных количеств хлорида аммония на фазовое состояние системы вода – SDS – H_2SO_4 в чистых и сухих пробирках готовили смеси общей массой 5 г, содержащие постоянное количество хлорида аммония (5, 7,5 или 10 мас.%) и различные соотношения растворов SDS и кислоты. Растворы термостатировали при 75°C и определяли фазовое состояние.

Для определения фазовых областей в системах вода – АБСК – неорганическая кислота готовили водные растворы АБСК и кислот различных концентраций. В чистые и сухие пробирки вносили 2,0000 г раствора АБСК и титровали раствором кислоты при постоянном перемешивании и температуре (23°С) до появления устойчивой опалесценции. Аналогичные исследования проводили, титруя взвешенный раствор кислоты раствором АБСК.

Растворимость в системе вода – Ант – АБСК изучена при 23±2°С. Для первого ряда опытов водные растворы Ант различной концентрации массой 2,0000 г титровали алкилбензолсульфокислотой или ее водным раствором при постоянном перемешивании. Для второго ряда опытов брали навески водных растворов АБСК 2 г и титровали их 30%-нымраствором Ант. За конечную точку титрования принимали массу титранта, соответствующую образованию устойчивой опалесценции. Фазовые равновесия смесей, составы которых лежат выше 50% АБСК, подробно не исследованы вследствие большого времени установления равновесия и высокой вязкости растворов.

Растворимость в системе вода – БТА – АБСК изучена при 75°С. Для первого ряда опытов брали навески БТА массой 2,0000 г вводили рассчитанные количества различных растворов АБСК, термостатировали при постоянном перемешивании и определяли фазовый состав. Для второго ряда опытов брали навески АБСК и БТА в различных соотношениях, доводили массу системы до 10г

45

дистиллированной водой, термостатировали при постоянном перемешивании и определяли фазовый состав.

2.3.5. Изучение влияния органических комплексообразующих реагентов на фазовое состояние систем

Для исследования влияния реагента на фазовое состояние систем, в смеси при постоянном содержании ПАВ вводили различные количества реагента, добавляли раствор HCl для создания кислотности 1 моль/л, доводили объем смесей дистиллированной водой до 20 (10 или 15) мл, встряхивали и определяли интервал концентраций кислоты, в котором наблюдалось двухфазное жидкое равновесие. Изменение фазового состояния фиксировали визуально. По результатам исследований выбирали оптимальное количество реагента, позволяющее получить расслаивающиеся системы с соотношениями двух жидких фаз, наиболее подходящим для экстракции и наиболее широким интервалом содержания кислоты.

2.3.6. Изучение влияние неорганических кислот на фазовое состояние систем

Для исследования влияния неорганических кислот на фазовое состояние систем с ПАВ в присутствии оптимальных количеств комплексообразователя (Ант, ДАА, Phen, БТА) в градуированные пробирки с притертыми пробками вносили рассчитанные количества ПАВ, реагента, различные количества кислоты, доводили объем дистиллированной водой до 20 (или 10) мл и встряхивали. После установления равновесия описывали фазовое состояние и отношение объемов жидких фаз.

2.3.7. Аналитические определения

Распределение макроколичеств ионов металлов изучали, помещая в мерные пробирки по 1 мл 0,1 моль/л раствора соли элемента и рассчитанные количества реагента, раствора ПАВ, кислоту, доводили объем дистиллированной водой, перемешивали и выдерживали при постоянной температуре до полного разделения фаз. Определение ионов металлов в экстракте затруднено, поэтому степень извлечения макроколичеств элементов определяли комплексонометрически по остаточному содержанию ионов металлов в водной фазе. Для этого водную фазу или ее аликвоту количественно переносили в колбы для титрования. Перед титрованием пробу разбавляли до 50–100 мл, устанавливали необходимое значение pH среды, добавляли соответствующий буферный раствор и индикатор. Смеси титровали 0,025 моль/л раствором ЭДТА.

Определение некоторых металлов в рафинате и распределение микроколичеств ионов металлов по проводили на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией. Перед определением водную фазу или ее аликвоту переносили в мерную колбу и разбавляли до метки дистиллированной водой.

Возможность фотометрического определения ионов металлов с реагентами в фазе ПАВ проводили на спектрофотометре СФ-2000. Перед определением экстракт количественно переносили в пикнометр на 2 мл, доводили до метки этиловым спиртом и измеряли спектрофотометрические характеристики в кюветах на 1 см. Спектры поглощения снимали на фоне воды и раствора экстракта холостого опыта. Для количественного определения ионов металлов строили градуировочные графики при выбранной длине волны [153], рассчитывали фотометрические характеристики (интервал линейности закона Бугера-Ламберта-Бэра, предел обнаружения), устанавливали влияние мешающих ионов.

2.3.8. Определение составов комплексов металлов

Определение состава извлекающихся комплексов металлов проводили методами насыщения и изомолярных серий [154].

Метод насыщения, или метод молярных отношений, основан на исследовании зависимости выхода комплексного соединения от переменной концентрации одного из компонентов, когда содержание второго компонента остается постоянным. Строят график зависимости какого-либо экстенсивного свойства (оптической плотности, степени извлечения), пропорционального количеству

47

образовавшегося комплекса, от соотношения металл :pearent (Me/L). Точка перегиба или точка пересечения прямолинейных участков на графике соответствует стехиометрическим коэффициентам в уравнении образования комплекса.

Обычно в методе насыщения неизменной сохраняется концентрация металла. Однако в изученных системах органический реагент является так же и фазообразователем. В связи с этим, применяли метод насыщения по металлу. В градуированные пробирки помещали выбранное количество реагента, рассчитанные количества ПАВ и раствора металла, создавали нужную кислотность среды и доводили объем дистиллированной водой до 10 мл. Фазы разделяли и определяли содержание ионов металла в рафинате наиболее удобным способом.

Метод изомолярных серий, или метод непрерывных изменений, применяется нахождения стехиометрических коэффициентов при взаимодействии двух и более веществ (состава комплексов). Растворы двух, трех или более компонентов реакции смешивают в различных соотношениях, но при условии, что сумма общих концентраций компонентов остается постоянной, концентрации других веществ, присутствующих в растворе, а также pH и другие условия должны быть постоянными. Измеряют численные значения каких-либо свойств таких растворов (оптическая плотность, степень извлечения, объем титранта) в зависимости от состава, экстремальное значение измеряемого свойства наблюдается при соотношениях концентраций компонентов, соответствующих стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

В градуированные пробирки помещали рассчитанные количества ПАВ, раствора металла, навеску реагента, создавали нужную кислотность среды и доводили объем дистиллированной водой до 10 мл. Фазы разделяли и определяли содержание ионов металла в рафинате наиболее удобным способом.

2.3.9. Исследование совместной экстракции ионов металлов

Исследование совместной экстракции палладия (II) с другими ионами металлов проводили, вводя в градуированные пробирки с притертыми пробками 1

48

мл 4·10⁻⁴ моль/л раствора палладия, различные количества раствора соли другого металла, 0,35 г БТА, 0,5 г АБСК, рассчитанное количество HCl для создания кислотности 1,5 моль/л в общем объеме системы 10 мл, доводили объем дистиллированной водой и встряхивали на шейкере Heidolph Promax 1020 с частотой 250 об/мин до полного растворения БТА. После расслаивания фазы разделяли и определяли остаточное содержание ионов металлов в рафинате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Факторы разделения палладия с другими металлами при их совместной экстракции рассчитывали по уравнению [155]:

$$S_{Pd/M} = \frac{D_{Pd}}{D_M},$$

где D_{Pd} и D_M – коэффициенты распределения ионов палладия и сопутствующего металла соответственно, вычисленные по формуле:

$$D = \frac{R,\%}{100-R,\%} \cdot \frac{V_{BOZH,\Phi}}{V_{opr,\Phi}}.$$

ГЛАВА 3. ЖИДКОФАЗНЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, РАССЛАИВАЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫСАЛИВАНИЯ

Способностью расслаиваться под действием неорганических высаливателей обладают водные растворы промышленно-выпускаемых ПАВ всех типов [156]. В качестве высаливателей могут использоваться различные соли, а также ряд неорганических кислот.

Экстракционные системы на основе ПАВ и неорганических высаливателей могут рассматриваться как альтернатива экстракционным системам с органическими растворителями, так как ПАВ являются доступными, низко токсичными, биоразлагаемыми веществами. Для расширения перечня используемых ПАВ представляло интерес изучить фазовые равновесия и экстракционные возможности систем на основе анионных ПАВ: технических сульфонола, алкилбензолсульфокислоты, и индивидуального додецилсульфата натрия. В качестве высаливателей рассмотрены неорганические кислоты: хлороводородная и серная.

3.1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – АПАВ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА

Для установления возможности применения систем на основе АПАВ и неорганических кислот в процессах экстракции прежде необходимо исследовать фазовые равновесия в них, установить наличие областей двухфазного жидкого равновесия, найти их концентрационные границы и определить оптимальные концентрационные условия.

3.1.1. Расслаивающиеся системы на основе сульфонола

Промышленных анионных ПАВ класса «сульфонол» известно много: сульфонол 40%, 45%, обессоленный, НП-1, НП-2, НП-3. Они различаются по виду алкильного радикала: на основе керосина (сульфонол 45%), н-парафинов (сульфонол 40%), тетрамеров пропилена (НП-1, НП-2) или α-олефинов термического крекинга олефинов (НП-3), и его длине: n = 10–13 (40%, 45%, обессо-

ленный, НП-3), n = 18(НП-1, НП-2), а также содержанием основного вещества. В данной работе нами исследован сульфонол на основе керосина с длиной алкильного радикала n = 12–18.

Растворение сульфонола в воде и растворах кислот и, как следствие, расслаивание системы, при комнатной температуре происходило медленно. Поэтому фазовое состояние систем изучали при 75°С. Растворимость сульфонола в воде, определенная методом рефрактометрии, при комнатной температуре составляет 12,63 мас.%, при 75°С – 40,61 мас.%.

3.1.1.1. Система вода – сульфонол – серная кислота

Для изучения фазового состояния смесей, составы которых лежат выше прямой «концентрированный раствор кислоты – растворимость сульфонола» использовали растворы ПАВ с концентрацией 2,5%; 5%; 10% и 12%; H₂SO₄ – 20,0%; 35,0%; 50,5%; 70,4%. Растворами кислоты так же титровали навески сульфонола.



Рисунок 3.1 – Диаграмма растворимости системы вода – сульфонол – H₂SO₄ при 75°C.

Для другого ряда исследований готовили навески сульфонола и серной кислоты с соотношениями ПАВ:H₂SO₄, мас.%: 88:12, 70:30, 60:40, 46:54, 35:65, 17:83, 10:90 (при пересчете на безводную кислоту). К полученным смесям постепенно добавляли дистиллированную воду и фиксировали количество фаз.

Составы смесей, лежащих на бинодальной кривой и предельной ноде, ограничивающих область расслаивания, представлены в таблице 3.1. *Таблица 3.1 – Состав смесей (мас. %), ограничивающих область расслаивания в*

H ₂ SO ₄	Вода	Сульфонол		
Бинодальная кривая				
99,80	0,00 0,20			
91,80	8,00	0,20		
69,50	30,00	0,50		
62,74	37,06	0,20		
39,07	60,58	0,35		
34,70	65,00	0,30		
15,07	84,67	0,27		
9,73	90,13	0,14		
3,13	96,70	0,17		
2,30	95,30	2,40		
2,25	93,03	4,72		
2,40	87,40	10,20		
4,38	78,77	16,85		
11,06	60,69	28,26		
19,26	41,12	39,63		
	Предельная нода			
25,59	37,87	36,54		
39,21	29,45	31,34		
52,37	22,03	25,6		
78,56	5,62	15,82		
81,48	4,91	13,61		

системе вода – сульфонол – H_2SO_4

В результате исследований построена диаграмма растворимости трехкомпонентной системы вода – сульфонол – H_2SO_4 (рисунок 3.1). Установлено наличие следующих областей: двухфазного жидкого равновесия (L_1+L_2), ненасыщенных растворов (L), монотектического равновесия (L_1+L_2+S) и гетерогенного состояния с ПАВ в осадке (L+S). Область расслаивания примыкает к вершине воды и двойной системе кислота – вода, ограничена содержанием компонентов, мас. %: сульфонола – от 0,5 до 40, кислоты – более 3, воды – до 96.

3.1.1.2. Система вода – сульфонол – хлороводородная кислота

Для изучения системы вода – сульфонол – НСІ готовили растворы различной концентрации сульфонола, мас. %: 2,5; 5; 10; 12, и кислоты, мас. %: 5,41; 15,48;20,39; 25,22. По полученным данным от титрования растворов ПАВ растворами НСІ построена бинодальная кривая области расслаивания. Построение предельной ноды проводили двумя способами. В первом случае готовили смеси сульфонола и кислоты с соотношениями ПАВ:НСІ, мас.%: 10:90, 20:80, 28:72, 39:61, 49:51, 59:41, 69:31, 79:21, 90:10 (при пересчете на безводный хлороводород), которые затем титровались дистиллированной водой. Для второго способа навески сульфонола титровали различными растворами НСІ.



Рисунок 3.2 – Диаграмма растворимости системы вода – сульфонол – HCl при 75°C.

Диаграмма фазового состояния системы вода – сульфонол – HCl представлена на рисунке 3.2. Топология диаграммы схожа с системой вода – сульфонол – H_2SO_4 . На диаграмме присутствуют: область двухфазного жидкого равновесия (L₁+L₂), область ненасыщенных растворов (L), область монотектического равновесия (L₁+L₂+S) и гетерогенного состояния с ПАВ в осадке (L+S).

Как и в системе с серной кислотой область расслаивания примыкает к грани кислота – вода. Содержания компонентов составили, мас. %: сульфонола – от 0,5 до 35, кислоты – более 3, воды – до 95. Границы области расслаивания представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Состав смесей (мас. %), ограничивающих область расслаивания в системе вода – сульфонол – 34,7% HCl

34,7% HCl	Вода Сульфонол			
Бинодальная кривая				
34,45	32,65	32,90		
26,24	43,15	30,61		
8,31	71,56	20,13		
4,50	81,79	13,71		
3,46	89,74	6,80		
2,02	92,34	5,64		
2,57	93,98	3,45		
3,89	94,14	1,97		
9,69	89,46	0,85		
11,30	87,17	1,53		
26,81	72,49	0,70		
35,75	63,65	0,60		
64,57	34,83	0,60		
91,09	8,41	0,50		
	Предельная нода			
37,91	31,40	30,69		
48,43	26,37	25,20		
57,87	22,71	19,43		
65,73	20,08	14,20		
74,95	15,05	10,00		
84,58	12,16	3,26		

В связи с высокой вязкостью фазы ПАВ, системы, расслоившиеся во время нагревания, остаются двухфазными при понижении температуры до комнатной.

Несмотря на достаточно широкий интервал содержания кислот, в котором существует гетерогенное равновесие, следует заметить, что при содержании кислот менее 30% H_2SO_4 (3,75 моль/л) или 15% HCl (4,5 моль/л) из-за близости значений плотностей фаз расслаивание протекает медленно и система представляет собой стабильную белую эмульсию. Изменение температуры и введение дополнительных высаливателей не влияет на разделение фаз. В связи с этим для целей экстракции смеси, лежащие выше сечений сульфонол – 30% H_2SO_4 и сульфонол – 15% HCl не пригодны. С увеличением содержания кислоты между жидкими фазами появляется четкая граница раздела.

3.1.1.3. Фазовые диаграммы разрезов системы вода – сульфонол – хлороводородная кислота – диантипирилметан

Тройная система вода – ДАМ – HCl описана в работе [157]. Установлено, что ДАМ с неорганическими кислотами образует соединения двух типов с соотношениями ДАМ : кислота равными 1:1 и 1:2, а с сильно концентрированными растворами кислот – вязкие растворы.

Изучена растворимость в разрезах четверной системы вода – сульфонол – ДАМ – НСІ при концентрации кислоты 1, 2 и 3 моль/л. Исследования проводили по ряду сечений, исходящих из вершины, отвечающей раствору НСІ на грань сульфонол – ДАМ. Для этого готовили смеси ПАВ и ДАМ общей массой 1 г с различными соотношениями компонентов сульфонол :ДАМ, мас.%: 90:10 (рисунок 3.3, сечение I), 75:25 (II), 65:35 (III), 50:50 (IV), 40:60 (V), 30:70 (VI), 20:80 (VII), 10:90 (VIII), которые затем титровались раствором кислоты выбранной концентрации. Помимо этого изучены сечения, параллельные основанию треугольника, с постоянным содержанием кислоты, мас.%: 50 (IX), 20 (X) и 10 (XI). На основе полученных данных определены границы области двухфазного жидкого равновесия (L_1+L_2)в разрезах четырехкомпонентных систем (рисунок 3.4–3.6). Области расслаивания примыкают вплотную к вершине, отвечающей раствору HCl, что позволяет концентрировать из больших объемов проб.

Вследствие сложности полученных схем для графологических расчетов, состав фаз, отвечающих кристаллизации, подробно не исследован. Области существования двух жидких фаз представляют собой замкнутые кривые, составы смесей, лежащих на их границах, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав смесей (мас. %), лежащих на бинодальных кривых разре-

Сульфонол	ДАМ	раствор HCl
	С _{НСІ} = 1,0 моль/л	
0,52	4,56	94,92
3,55	3.55 10.66 85.7	
8,57	19,97	71,46
9,80	18,10	72,10
14,38	14,36	71,26
19,10	10,28	70,62
18,04	7,73	74,23
	С _{нсі} = 2,0 моль/л	
1,18	10,45	88,37
3,06	12,18	84,76
7,65	65 17,82	
21,30	31,89	46,81
28,92	28,90	42,18
38,26	20,60	41,14
35,55	15,28	49,17
11,68	3,90	84,42
	С _{нсі} = 3,0 моль/л	
10,42	2,61	86,97
15,89	5,30	78,81
30,37	13,03	56,60
33,83	22,47	43,70
22,87	22,86	54,27
16,10	24,12	59,78
5,42	16,26	78,32
1,57	13,74	84,69

зов системы вода – сульфонол – ДАМ – HCl



Рисунок 3.3 – Схема расположения сечений для изучения фазового состояния разрезов системы вода – сульфонол – ДАМ – HCl (I–XI см. текст).

При концентрации HCl 1 моль/л расслаивание начинается с содержания раствора кислоты в смесях 70 мас.%. Концентрация сульфонола варьируется в интервале 0,5–25, ДАМ – 4,5–20 мас.%. Среди изученных сечений данная область расслаивания занимает минимальную площадь (рисунок 3.4).

С ростом содержания кислоты в смесях площадь области двухфазного жидкого равновесия увеличивается. В разрезе с концентрацией кислоты 2 моль/л область расслаивания существует в следующих интервалах содержания компонентов, мас. %: раствор HCl – 40–99, сульфонол – 0,5–40, ДАМ – 0,5–32(рисунок 3.5).

При концентрации кислоты 3 моль/л равновесие двух жидких фаз наблюдается в интервалах концентраций компонентов, мас. %: раствор HCl – 43–99, сульфонол – 0,5–35, ДАМ – 0,5–25. Области расслаивания в системах с концентрациями кислоты 2 и 3 моль/л примерно одинаковы по площади (рисунок 3.6).



Рисунок 3.5 – Область расслаивания в системе вода – сульфонол – ДАМ – 2 моль/л HCl при 75°C.



Рисунок 3.6 – Область расслаивания в системе вода – сульфонол – ДАМ – 3 моль/л HCl при 75°C.

При содержании сульфонола в смеси-навеске с ДАМ более 65 мас.% в системе образуются стабильные эмульсии, при его содержании менее 50 мас.% – в водной фазе остается больше ДАМ и объем второй жидкой фазы ПАВ уменьшается. В связи с этим выбрано оптимальное для использования в экстракции соотношение сульфонол:ДАМ, равное 60:40.

3.1.2. Расслаивающиеся системы на основе додецилсульфата натрия

Анионный ПАВ додецилсульфат натрия широко применяется в различных областях промышленности и для создания бытовых и косметических средств. Также известно его использование в методах разделения и концентрирования аналитической химии (экстракция, флотация [158], хроматография [159], электрофорез [160]) и физической химии (создание потенциометрических сенсоров [161].SDS представляет собой индивидуальное вещество, что является его основным отличием от других исследованных в данной работе ПАВ. Экстракционные системы с SDS и неорганическими высаливателями при комнатной температуре изучены ранее (см. обзор литературы). При использовании неорганических солей расслаивание в системах было крайне неустойчивым, практически сразу ПАВ выпадал в осадок. В случае минеральных солей, для расслаивания необходимы их высокие концентрации. Поэтому изучено фазовое состояние систем на основе додецилсульфата натрия и HCl или H₂SO₄ при 50 и 75°C. Растворимость SDS в воде, мас.%: при 50°C – 42,78, при 75°C – 60,82.

3.1.2.1. Система вода – додецилсульфат натрия – серная кислота

Для установления концентрационных границ различных фазовых областей системы вода – SDS – H_2SO_4 готовили растворы ПАВ с концентрациями SDS, мас.%: 5, 10, 15 и 20, которые затем титровали 70%-ым раствором кислоты до появления устойчивой опалесценции. Использовали растворы H_2SO_4 с содержанием, мас. %: 10, 20, 30, 45, 55 и 96, которые титровали 20%-ым раствором додецилсульфата натрия до изменения фазового состояния смесей.

Предельную ноду определяли двумя способами. В первом случае брали навески SDS, постепенно добавляли к ним различные растворы кислоты и визуально определяли фазовый состав смесей. Во втором случае готовили смеси ПАВ и серной кислоты с соотношениями SDS : H₂SO₄ равными 50:50 и 25:75, титровали их дистиллированной водой и фиксировали точки, в которых наблюдалось изменение фазового состояния.

По результатам физико-химического анализа построена диаграмма растворимости трехкомпонентной системы вода – SDS – H_2SO_4 при 50°C, а так же определена верхняя граница расслаивания при 75°C (рисунок 3.7). На диаграмме растворимости найдены следующие фазовые области: двухфазного жидкого равновесия (L₁+L₂), ненасыщенных растворов (L), монотектического равновесия (L₁+L₂+S) и гетерогенного состояния с ПАВ в осадке (L+S). Область расслаивания вплотную примыкает грани кислота – вода. Границы области расслаивания представлены в таблице 3.4.

H_2SO_4	Вода	SDS		
	50°C	•		
	Бинодальная кривая			
92,73	6,30	0,97		
69,31	29,90	0,79		
45,75	53,15	1,10		
30,50	67,00	2,50		
23,54	71,43	5,03		
17,20	72,90	9,90		
13,46	71,94	14,60		
12,75	67,56	19,69		
10,94	62,79	26,27		
10,93	49,45	39,62		
11,48	54,79	33,73		
10,60	43,08	46,32		
	Предельная нода			
35,70	25,42	38,87		
39,55	22,15	38,30		
66,06	4,49	29,46		
	75°C			
	Бинодальная кривая			
45,75	53,15	1,10		
31,05	67,95	1,00		
19,22	78,74	2,04		
9,93	83,06	7,01		
8,80	81,33	9,87		
7,03	74,21	18,76		
7,05	65,66	27,29		
7,10	60,33	32,57		
7.21	55.84	36.95		

Таблица 3.4 – Состав смесей (мас. %), ограничивающих область расслаивания в

системе вода – $SDS - H_2SO_4$

Интервалы содержания компонентов, в которых существует область расслаивания, при 50°С составляют, мас.%: SDS – 0,5–55, H_2SO_4 – 10–99, вода до 70. С увеличением температуры до 75°С, площадь области двухфазного жидкого равновесия увеличивается, интервалы содержания компонентов составляют, мас.%: SDS – 0,5–60, H_2SO_4 – 5–99, вода до 83.



Рисунок 3.7 – Диаграмма растворимости системы вода – SDS – H₂SO₄ при 50°C и верхняя граница области расслаивания при 75°C.

3.1.2.2. Система вода – додецилсульфат натрия – хлороводородная кислота

Для установления верхней границы области расслаивания использовали растворы SDS с содержанием ПАВ, мас.%: 10 и 20, и растворы хлороводородной кислоты с концентрациями, мас.%: 5, 10, 20, 30. Навески растворов додецилсульфата натрия титровали различными растворами HCl до появления устойчивой опалесценции.

Области, лежащие ниже прямой «20% раствор SDS – концентрированный раствор кислоты» изучали несколькими способами. Для первого ряда опытов готовили смеси ПАВ и воды с соотношениями SDS : вода, равными 30:70, 40:60, 50:50, которые затем титровали раствором концентрированной кислоты. Во втором случае использовали смеси SDS : кислота при соотношениях ПАВ к раствору кислоты, равных 50:50 и 25:75, к которым постепенно прибавляли во-

ду. Также брали навески SDS и титровали их различными растворами кислоты. Смеси термостатировали, определяли фазовый состав и фиксировали точки, в которых наблюдалось появление или исчезновение фаз. На диаграмме фазового состояния системы вода – SDS – HCl при 75°C (рисунок 3.8) можно выделить следующие фазовые области: ненасыщенных растворов (L), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), двухфазного жидкого равновесия (L_1+L_2) и гетерогенного состояния с ПАВ в осадке (L+S).

Область расслаивания ограничена следующим содержанием компонентов, мас.%: SDS – 0,5–60, HCl – 1,8–32, вода – 15–80. Составы смесей, отвечающих границе области расслаивания, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Состав смесей (мас. %), лежащих на бинодальных кривых в системе вода – сульфонол – H₂SO₄

35,8%HCl	Вода	SDS		
Бинодальная кривая				
87,35	11,55	1,10		
82,37	16,40	1,23		
54,83	44,13	1,04		
27,27	71,67	1,06		
14,25	80,46	5,29		
9,69	79,97	10,34		
9,71	77,54	12,75		
5,09	75,70	19,21		
4,69	66,48	28,83		
4,76	57,18	38,06		
3,33	38,18	58,49		
	Предельная нода			
13,89	36,05	50,06		
16,59	32,89	50,52		
34,50	30,11	35,39		
73,91	15,84	10,25		
82,25	13,42	4,33		

Особенностью систем на основе SDS и неорганических кислот, так же как и в системах с сульфонолом, является способность смесей сохранять гетерогенное состояние при остывании. В системах с высоким содержанием SDS (более 50%) и кислоты HCl (более 7 моль/л) при остывании возможно образование осадка ПАВ.



Рисунок 3.8 – Диаграмма растворимости системы вода – SDS – HCl при 75°C.

3.1.2.3. Система вода – додецилсульфат натрия – серная кислота – хлорид аммония

Для увеличения области расслаивания, а так же в связи с тем, что для сульфат-ионов не характерно образование ацидокомплексов с ионами металлов, рассмотрена возможность введения в систему с додецилсульфатом натрия и H₂SO₄ дополнительных неорганических высаливателей.

Исследованные соли – хлориды, бромиды, иодиды, тиоцианаты также содержат лиганды, способные образовывать ацидкомплексы с ионами металлов. В качестве источника хлорид-ионов использован NH₄Cl, бромидов – KBr, иодидов – KI, тиоцианатов – NH₄SCN. В отсутствие кислоты, во всех системах вода – ПАВ – высаливатель при введении соли образовывался осадок ПАВ и устойчивого расслаивания не обнаружено. Поэтому далее проводили исследования по введению высаливателя в системы с кислотой.

Таблица 3.6 – Состав смесей (мас. %), лежащих на границе области расслаи-

H ₂ SO ₄	Вода	SDS			
	5% NH ₄ Cl				
7,03	74,21	18,76			
7,50	84,00	8,50			
8,15	88,12	3,73			
8,77	89,32	1,91			
13,97	85,8	0,23			
31,00	68,00	1,00			
	7,5% NH ₄ Cl				
5,18	74,83	19,99			
4,04	79,35	16,61			
3,97	83,61	12,42			
4,08	87,68	8,24			
3,09	92,64	4,27			
5,01	94,53	0,46			
8,20	91,60	0,20			
13,97	85,8	0,23			
	10% NH ₄ Cl				
1,15	77,13	21,72			
0,71	81,61	17,68			
0,82	86,06	13,12			
0,84	90,41	8,75			
0,87	94,74	4,39			
2,83	96,43	0,74			
5,01	94,53	0,46			

вания в системе вода– $SDS - H_2SO_4$ при различных содержаниях NH_4Cl

При введении бромидов, йодидов и тиоцианатов, устойчивого расслаивания не наблюдалось, что сделало данные системы непригодными для целей экстракции. В связи с этим, исследования по введению дополнительных лигандов проводились в присутствие хлорида аммония. Введение высаливателя сохраняет область расслаивания. Изучено влияние различных количеств NH₄Cl (5, 7,5 и 10%) на фазовое состояние системы вода – SDS – H₂SO₄.



Рисунок 3.9 – Диаграмма растворимости системы вода – SDS – H₂SO₄ при 75°C при различных содержаниях NH₄Cl, мас.%: **1** – без NH₄Cl, **2** – 5, **3** – 7,5, **4** – 10.

Введение хлорида аммония в систему с SDS расширяет область двухфазного жидкого равновесия до 96% содержания воды (рисунок 3.9). Составы смесей, лежащих на границе области расслаивания, представлены в таблице 3.6. При содержании хлорида аммония 10% площадь области расслаивания была наибольшей. Однако для исследования возможностей экстракции выбрано значение 7,5%, т.к. при введении в системы диантипирлилалканов в случае 10%-ного содержания NH₄Cl в системе образовывались осадки.

3.1.3. Расслаивающиеся системы на основе алкилбензолсульфокислоты

Алкилбензолсульфокислота обладает двумя основными отличиями от рассмотренных ранее АПАВ. Во-первых, АБСК является слабой кислотой, вовторых, представляет собой жидкость, смешивающуюся с водой во всех отношениях. Однако водные растворы АБСК концентрацией выше 20–25% обладают высокой вязкостью (таблица 3.7), что ограничивает их применение и создает определенные трудности в изучении фазовых равновесий систем.

ω _{абск} , %	2,5	5	7,5	10	20	Вода	Глицерин
$v_{20}, MM^2/c$	1,08	1,29	2,09	6,39	1741,75	0,90	1189

Таблица 3.7 – Кинематическая вязкость растворов АБСК

Расслаивание в системах на основе АБСК наблюдалось без дополнительного нагревания, поэтому построение диаграмм фазового состояния систем проводили при 23±2°C.

3.1.3.1. Система вода – алкилбензолсульфокислота – серная кислота

В ходе построения фазовой диаграммы использовались растворы различной концентрации АБСК, мас. %: исходный раствор (96,6%), 5, 10, 15, 25; и H₂SO₄, мас. %: концентрированная кислота (93,33%); 4,75; 9,84; 38; 49,48; 63,5.



вода – $A E C K - H_2 S O_4$ при $20^{\circ} C$.

Навески растворов АБСК титровались различными растворами неорганической кислоты до изменения фазового состояния системы. Аналогично, к навескам растворов серной кислоты постепенно добавляли растворы АБСК до появления устойчивой опалесценции. Так же изучено сечение, исходящее их вершины раствора H₂SO₄ на грань вода – АБСК с соотношением вода : АБСК = 50:50. Для этого готовили навески смесей общей массой 5,0000 г с соотношениями компонентов, соответствующих сечению.

На диаграмме растворимости (рисунок 3.10) обнаружены: гомогенная область с одной жидкой фазой (L) и область гетерофазного жидкого равновесия (L₁+L₂). Область расслаивания вплотную примыкает к грани вода – кислота, занимает значительную область диаграммы состояния. Ее концентрационные границы составили, мас.%: АБСК – 0,2–92, конц. H₂SO₄ – 3–99, вода до 95.

Составы смесей, отвечающих границе области расслаивания, представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Состав смесей (мас. %), лежащих на бинодальной кривой

H ₂ SO ₄	Вода	АБСК
99,50	0,00	0,50
92,35	7,27	0,38
61,97	37,40	0,63
49,05	50,72	0,23
37,82	62,06	0,12
31,28	68,27	0,46
9,79	90,07	0,13
4,64	94,77	0,59
3,30	94,30	2,40
3,40	91,50	5,10
3,35	88,29	8,36
3,21	84,94	11,85
2,80	72,70	24,50
4,20	47,00	48,80
7,20	7,35	85,45
7,47	4,29	88,23
7,80	0,00	92,20

в системе вода – $A \overline{B} C \overline{K} - H_2 S O_4$

Следует заметить, что при концентрации кислоты менее 4 моль/л из-за равенства плотностей фаз расслаивание протекает крайне медленно даже при нагревании систем до 75°С и системы представляют собой стабильную белую эмульсию, непригодную для целей экстракции.

3.1.3.2. Система вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводородная кислота

Для изучения фазовых равновесий готовились растворы различной концентрации:

- АБСК, мас. %: исходный раствор (96,6%), 5, 10, 15, 20, 25;
- HCl, мас. %: концентрированная кислота (37,27%), 1,8; 3,4; 13,63; 26,2. При отображении точек диаграмме растворимости системы содержание кислоты в смесях пересчитывали на концентрированный раствор кислоты.



вода – A E C K – $H C l n p u 20^{\circ} C$.

Топология диаграммы состояния системы похожа систему с серной кислотой. Обнаружены области гетерофазного жидкого равновесия (L₁+L₂) и ненасыщенных растворов (L) (рисунок 3.11). Содержания компонентов, ограничивающих область расслаивания, составили, мас.%: АБСК – 0,2–79, конц. HCl – 4–99, вода до 90.

Составы смесей, отвечающих границе области существования двух жидких фаз, представлены в таблице 3.9. Область расслаивания находится дальше от вершины воды, чем в системе с серной кислотой, что можно объяснить большей высаливающей способностью сульфат-ионов по сравнению с хлоридионами. При концентрации кислоты менее 5 моль/л в смесях не наблюдается четкой границы расслаивания в связи с равенством плотностей фаз. Увеличение температуры не изменяет фазового состояния, и для целей экстракции смеси непригодны.

Таблица 3.9 – Состав смесей (мас. %), лежащих на бинодальной кривой в системе вода – АБСК – 37,27% HCl

37,27 HCl	Вода	АБСК
99,50	0,00	0,50
70,71	29,19	0,10
36,31	63,14	0,55
9,15	90,56	0,30
4,21	90,96	4,83
3,69	84,29	12,01
2,57	77,82	19,61
2,91	72,03	25,05
14,70	25,60	59,70
19,09	7,69	73,23
21,06	0,00	78,94

Во всех рассмотренных системах на основе анионных ПАВ обнаружены области, в которых системы расслаиваются на две жидкие фазы с четкой границей. В связи с этим представляло изучить распределение ионов металлов в них и установить возможность их применения для экстракционных процессов концентрирования и разделения.

3.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АПАВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

3.2.1. Распределения ионов металлов в системах вода – АПАВ – неорганическая кислота

Извлечение ионов металлов в рассмотренных с АПАВ возможно за счет образования соли металла с анионом ПАВ по уравнению:

 $M_{(B)}^{n+} + nAn_{(B)}^{-} = M(An)_{n_{(O)}},$

где An- анион ПАВ.

По результатам анализа фазового состояния систем выбраны оптимальные концентрационные параметры для изучения экстракции (таблица 3.10). Условия проведения подбирали таким образом, чтобы между фазами наблюдалась четкая граница расслаивания, а объем фазы ПАВ не превышал 30% от общего объема системы.

Экстракционные возможности систем изучены на примере распределения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов Tl(III), Fe(III), Ga(III) и Sc(III). Максимальная степень извлечения ионов металлов в системе с сульфонолом и хлороводородной кислотой составила, %: Sc(III) – 40, Ga(III) – 32, Fe(III) – 28, Tl(III) – 23. В системе с серной кислотой максимальное извлечение составило, %: Ga(III) – 42,Fe(III) – 25, Sc(III) – 16, Tl(III) – 15.

Таблица 3.10 – Концентрационные параметры экстракции ионов металлов в системах вода – АПАВ – неорганическая кислота

Система	V _{общ} , МЛ	т _{∏АВ} , г	С _{кислоты} , моль/л	T, °C	V _{ф.ПАВ} , мл
Вода – сульфонол – H_2SO_4	20,0	1,0	3,75–8,0	25	1,0–2,4
Вода – сульфонол – НС1	20,0	1,0	5,0–9,0	25	1,0–5,5
$Boдa - SDS - H_2SO_4$	20,0	1,5	1,0–9,0	75	1,2–2,6
Вода – SDS – HCl	20,0	1,5	1,0–6,5	75	1,4–6,0
Вода – АБСК – H_2SO_4	20,0	1,5	4,0-9,0	25	2,0-6,2
Вода – АБСК – НС1	20,0	1,5	5,0-8,0	25	3,2-6,2

В системах на основе SDS экстракция ионов неколичественная, максимальное извлечение с H_2SO_4 Ga(III) составило 45%, Fe(III) – 26%, Sc(III) – 17%. При замене кислоты на хлороводородную извлечение Ga(III) достигает 87% при концентрации кислоты 6 моль/л. Максимальное извлечение Sc(III) и Fe(III) составило 37%.

Системы с АБСК также показали низкие значения степеней экстракции. Извлечение Fe(III)и Sc(III) из сернокислых растворов составило 42 и 37%, из солянокислых растворов – 63% и 43%, соответственно.

Проведенные исследования показали, что изученные ПАВы обладают слабыми комплексообразующими свойствами и выполняют в основном роль фазообразователей. Для повышения степени извлечения ионов металлов в системах, а так же для расширения интервала кислотности, предложено введение в них органических комплексообразующих реагентов: антипирина, диантипирилметана, его гомологов диантипирилбутана и диантипирилгептана, 1,10-фенантролина и 1,2,3-бензотриазола.

3.2.2. Экстракция комплексов ионов металлов с антипирином

Изучение фазовых и экстракционных равновесий в присутствии антипирина проводили в системах на основе сульфонола. При введении 0,4 г Ант в смеси, состав которых находится ниже сечения «сульфонол – 30 % H_2SO_4 » фаза ПАВ находится вверху и представляет собой густую, очень мутную пенообразную массу. В системе с HCl в присутствии того же количества Ант в точках, лежащих ниже прямой «сульфонол – 15 % HCl», фаза ПАВ находится внизу и представляет собой хлопья ПАВ. Вследствие этого сделан вывод, что концентрации кислот выше 3,75 моль/л H_2SO_4 и 4,5 моль/л HCl непригодны для экстракции ионов металлов с Ант.

При добавлении 0,4 г Ант к точкам, лежащим выше указанных сечений, в системах с сульфонолом образуются две жидкие фазы. Верхняя фаза (водная) представляет собой подвижную бесцветную прозрачную жидкость. Нижняя фаза ПАВ – вязкая, мутная красноватого цвета, вероятно за счет присутствия железа, жидкость. Фазы имеют четкую границу расслаивания.
Область жидкого двухфазного равновесия в системах сохраняется при изменении количества антипирина от 0,2 до 1,0 г. При этом фаза с преимущественным содержанием ПАВ и Ант находится внизу. С увеличением содержания Ант объем органической фазы в системе с серной кислотой ($m_{\Pi AB} = 1,2$ г, $C_{H_2SO_4} = 0,3$ моль/л, $V_{oбщ} = 15,0$ мл) уменьшается от 4,2 до 1,9 мл, а в системе с хлороводородной кислотой ($m_{\Pi AB} = 0,8$ г, $C_{HCI} = 0,7$ моль/л, $V_{oбщ} = 20,0$ мл) сохраняется около 1,0 мл. Время расслаивания в обеих системах при увеличении содержания Ант сокращается.

Для изучения влияния концентраций кислот на фазовое состояние систем в присутствии Ант выбраны следующие количества компонентов:

- для H₂SO₄: m_{сульфонола} = 1,2 г, m_{Ант} = 0,6 г в общем объеме 15 мл;
- для HCl: m_{сульфонола} = 0,8 г, m_{Ант} = 1,0 г, в общем объеме 20,0 мл.

В отсутствие неорганических кислот расслаивания в системах не наблюдается, система представляет собой прозрачную светло-желтую жидкость, т.е. антипирин растворяется в водном растворе сульфонола. При введении 0,07моль/л H₂SO₄ внизу появляется вторая жидкая фаза объемом около 5 мл. С увеличением концентрации кислоты ее объем уменьшается до 1,3 мл. При достижении концентрации кислоты 1 моль/л в системе происходит инверсия фаз. Расслаивание сохраняется до содержания H₂SO₄ 2,05 моль/л.

Область двухфазного жидкого равновесия в системе вода – сульфонол – HCl в присутствии Ант существует в интервале концентраций кислоты 0,14–1,4 моль/л. При концентрации кислоты более 1,4 моль/л в системе выделяется осадок. Объем фазы ПАВ уменьшается с 1,8 до 1,0 мл с ростом содержания кислоты.

Для изучения экстракционных возможностей системы вода – сульфонол – HCl в присутствии Ант в качестве примера исследовано распределение в ней ионов таллия (III) и меди (II).

Как видно из рисунка 3.12, таллий извлекается количественно (>99 %) в интервале концентраций кислоты от 0,25 до 1,4 моль/л. Сравнение вида кривой извлечения Tl(III) с данными, имеющимися в литературе [140], позволяет пред-

положить, что его экстракция осуществляется по анионообменному механизму в виде тетрахлороталлата с катионом антипириния по уравнению:

$$[TlCl_4]^-_{(B)} + AHT \cdot H^+_{(B)} = (AHT \cdot H)[TlCl_4]_{(0)}.$$

Экстракция меди (II) с Ант в изученной системе, как и следовало ожидать, несущественна.



Рисунок 3.12 – Распределение 0,01 моль/л ионов Tl(III) и Cu(II) с Ант в системе вода – сульфонол – HCl ($m_{сульфонола} = 0,8$ г, $m_{Ант} = 1,0$ г, $V_{общ} = 20,0$ мл).



Рисунок 3.13 — Распределение 0,01 моль/л ионов Sc(III) и Fe(III) с Ант в системе вода — сульфонол — H_2SO_4 ($m_{сульфонола} = 1,2$ г, $m_{Ahm} = 0,6$ г, $V_{общ} = 15,0$ мл).

Извлечение ионов металлов с Ант в системе вода – сульфонол – серная кислота изучено на примере ионов Fe(III) и Sc(III). При минимальном содержании H₂SO₄ извлечение ионов скандия составило 91%, железа (III) – 90% (рисунок 3.13). С увеличением концентрации кислоты происходит протонизация Ант, его комплексы с металлами разрушаются, и экстракция ионов падает. Оба иона извлекаются по координационному механизму, который можно описать уравнением:

 $M^{n+}{}_{(B)} + mAht_{(B)} + nC_{n}H_{2n+1}C_{6}H_{4}SO_{3}^{-}{}_{(B)} = [M(Aht)_{m}] \cdot (C_{n}H_{2n+1}C_{6}H_{4}SO_{3})_{n}{}_{(0)}.$

3.2.3. Экстракция комплексов ионов металлов с диантипирилалканами

Эффективность диантипирилметана и его гомологов как комплексообразующих реагентов значительно превосходит антипирин. Благодаря эффекту утяжеления (эффект «удвоения») значительно снижается растворимость соединений с неорганическими ионами в водных растворах и повышается их способность к экстракции. В связи с этим следовало ожидать, что замена Ант на ДАМ или его гомологи приведет к заметному расширению экстракционных возможностей расслаивающихся систем.

Для диантипирилалканов (ДАА) характерно образование двух типов комплексов. К первому типу относятся комплексы внедрения, в которых диантипирилалкан выступает в роли лиганда, входя во внутреннюю координационную сферу атома комплексообразователя с образованием восьмичленного хелатного комплекса вида $[MD_n]^{m+}$, где D – диантипирилалкан. Экстракция данных комплексов протекает по координационному механизму по уравнению:

 $M^{n+}{}_{(B)} + mD_{(o)} + nAn_{(B)} = [MD_m] \cdot An_{n_{(o)}},$

где АПАВ играет роль источника противоионов (An).

К другому типу комплексов относятся ионные ассоциаты протонированного реагента с ацидокомплексами ионов металлов вида $(DH)_m \cdot [MX_n]$, где X = Cl⁻, Br⁻, Г, SCN⁻ и др. При экстракции таких комплексов реализуется анионообменный механизм извлечения, который можно описать уравнением:

$$[MX_n]^{m-}_{(B)} + mDH^+_{(B)} = (DH)_m \cdot [MX_n]_{(0)}.$$

Поверхностно-активные вещества в данном случае выступают исключительно в качестве фазообразователей. Часто при изменении кислотности среды наблюдается взаимное превращение комплексов. Так, при повышении кислотности хелатные комплексы превращаются в комплексы типа ионных ассоциатов, и, наоборот, при понижении кислотности возникающие в результате гидролиза молекулы свободного основания выступают в роли лиганда и координационно связываются с ионами металла [81, 141].

Экстракционные системы на основе сульфонола.

В системах на основе сульфонола исследовано влияние концентраций хлороводородной и серной кислот на расслаивание смесей при оптимальных соотношениях сульфонола и ДАМ, равном 60:40.

Без введения кислоты, в системе вода – сульфонол – ДАМ расслаивание отсутствует. При концентрации хлороводородной кислоты 0,2 моль/л в системе наблюдается равновесие трех жидких фаз. Появление третей фазы связано со свойствами ДАМ образовывать соли с неорганическими кислотами [162, 163], а также с тем, что используемый ПАВ является смесью гомологов. При содержании хлороводородной кислоты 0,3 моль/л и выше третья фаза исчезает, и в смесях наблюдается двухфазное жидкое равновесие. В интервале концентраций кислоты от 0,3 до 3,5 моль/л объем нижней фазы уменьшается с 2,2 мл до 1,5 мл и в дальнейшем не изменяется.

При замене кислоты на серную фазовые равновесия в системе не меняются. Как и в системе с хлороводородной кислотой, ДАМ с серной кислотой так же образует два типа соединений с соотношениями ДАМ к H₂SO₄ равными 1:1 и 1:2, а в случае сильно концентрированных растворов кислоты – очень вязкие массы, стеклующиеся при сильном охлаждении.

Замечено, что сульфонол в серной кислоте растворяется лучше, чем в хлороводородной, что, скорее всего, объясняется наличием в его составе сульфогруппы. В связи с этим равновесие в смесях с H₂SO₄ устанавливалось быстрее, чем с HCl. При концентрации серной кислоты 0,2 моль/л в системе наблюдается равновесие трех жидких фаз, исчезающее с увеличением концентрации H₂SO₄ до 0,25 моль/л. В интервале концентраций кислоты от 0,25 до 1,5 моль/л объем органической фазы (нижней) уменьшается от 2,2 мл до 1,8 мл. При концентрации кислоты 1,75 моль/л в системе наблюдается инверсия фаз, а при 2 моль/л и выше в органической фазе выделяется сульфонол.

Область расслаивания при выбранном соотношении ПАВ:ДАМ устойчива к разбавлению. При увеличении общего объема системы до 100 мл объем нижней фазы практически не меняется и составляет 1,7 и 1,6 мл при концентрациях 0,5 моль/л H₂SO₄ и 1 моль/л HC1. Данное условие позволяет проводить концентрирование из больших объемов проб.

Таблица 3.11 – Концентрационные параметры проведения экстракции в системах вода – сульфонол – неорганическая кислота в присутствии ДАА ($m_{\Pi AB} = 1,2 \ r, \ V_{obu} = 20,0 \ mn, \ T = 75^{o}C$)

Система	Реагент	т _{реагента} , г	С _{кислоты} , моль/л	V _{ф. ПАВ} , МЛ
	ДАМ	0,8	0,3–7,0	1,5–2,2
Вода – сульфонол – HCl	ДАБ	0,6	0,3–7,0	2,0–2,5
	ДАГ	0,6	0,3–7,0	2,0–2,5
Para avertherer USO	ДАМ	0,8	0,2–5,0	1,8–2,2
Вода – сульфонол – H_2SO_4	ДАБ	0,6	0,2–5,0	2,0–2,5

При введении в смеси ДАБ или ДАГ наблюдаются такие же фазовые равновесия, что и в присутствии ДАМ. В таблице 3.11. представлены условия проведения экстракции в системах вода – сульфонол – неорганическая кислота в присутствии диантипирилалканов. Водная фаза во всех системах бесцветная, прозрачная, подвижная. Фаза ПАВ вязкая, что облегчает разделение, окрашена в оранжевый цвет, при нагревании прозрачна, после остывания может помутнеть. Между фазами наблюдается четкая граница расслаивания.

Изучение экстракции ионов металлов с ДАА в системе вода – сульфонол – HCl проводили на примере Fe(III), Tl(III), Cu(I), Sn(II),Ga(III), Zn(II), Cd(II), Zr(IV) и Sc(III). Растворы солей металлов обладают дополнительной высали-

вающей способностью, поэтому для появления расслаивания требуется меньшее содержание HCl (от 0,2 моль/л).

Как видно из рисунка 3.14, в широком интервале концентраций хлороводородной кислоты наблюдается количественная экстракция ионов Tl³⁺ (>99 %). При концентрации HCl 3 моль/л и выше экстракция Sn(IV) и Ga(III)достигает 95%.



Рисунок 3.14 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАМ в системе вода – сульфонол – HCl (т_{сульфонола} = 1,2 г, т_{ДАМ} = 0,8 г, V_{общ} = 20,0 мл).

При изучении экстракции ионов меди (I) к аликвоте раствора CuSO₄ добавляли 0,4 г аскорбиновой кислоты и выдерживали 10 мин для восстановления. Максимальное извлечение Cu(I) составляет 81 % при 0,5 моль/л HCl и падает с увеличением кислотности системы в связи с протеканием окислительновосстановительной реакции и окисления мели до двухвалентного состояния, не экстрагирующегося в присутствии ДАМ. Fe(III) с ДАМ образует два типа комплексов, поэтому на его кривой извлечения наблюдается минимум. При содержании хлороводородной кислоты 0,2–0,5 моль/л происходит количественное извлечение ионов Sc(III) (>99 %). Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к протонизации реагента и подавляет извлечение катионных комплексов Sc(III) с ДАМ. Такая же закономерность прослеживается и для Zr(IV), максимальное извлечение которого 80%. Скандий и цирконий не образуют комплексов с хлорид-ионами, поэтому извлекаются с ДАМ только в виде хелатных комплексов. Наибольшая экстракция Cd(II) составила 65%, Zn(II) – 35%.



Рисунок 3.15 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАБ в системе вода — сульфонол — HCl ($m_{сульфонола} = 1,2$ г, $m_{ДАБ} = 0,6$ г, $V_{общ} = 20,0$ мл).

При замене ДАМ на ДАБ или ДАГ вид кривых экстракции Fe(III) и Ga(III) не меняется. В присутствии ДАБ на всем изученном интервале кислот-

ности количественно извлекается таллий (рисунок 3.15). В смесях с ДАГ с ростом содержания кислоты наблюдается рост степени извлечения циркония до 86% (рисунок 3.16).



Рисунок 3.16 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАБ в системе вода – сульфонол – HCl ($m_{сульфонола} = 1,2$ г, $m_{ДА\Gamma} = 0,6$ г, $V_{общ} = 20,0$ мл).

В связи с тем, что сульфат-ионы, в отличие от хлорид-ионов, не образуют устойчивые ацидокомплексы с ионами металлов, извлечение последних с ДАА в системе вода – сульфонол – серная кислота возможно в виде комплексов внедрения. Из изученных ранее ионов металлов комплексы типа аммиакатов образуют скандий и цирконий. Поэтому на примере распределения этих ионов изучены экстракционные возможности системы. Растворы солей металлов обладают дополнительным высаливающим действием, поэтому интервал концентраций серной кислоты, в котором изучали экстракцию металлов, начинался с 0,1 моль/л.

Как видно из рисунка 3.17, извлечение Sc с ДАМ выше 95 % сохраняется до концентрации кислоты 0,5 моль/л. Максимальное извлечение Zr(IV) с ДАМ возможно лишь при минимальной концентрации H_2SO_4 в системе, при увеличении содержания кислоты более 0,25 моль/л на кривой извлечения циркония на-

блюдается резкое падение. При смене реагента на ДАБ степень извлечения ионов металлов понижается в связи с меньшей устойчивостью комплексов.



Рисунок 3.17 – Распределение 0,01 моль/л ионов Sc(III) и Zr(IV) с ДАМ и ДАБ в системе вода – сульфонол – H₂SO₄

 $(m_{сульфонола} = 1,2 г, m_{ДAM} = 0,8 г, m_{ДAE} = 0,6 г, V_{общ} = 20,0 мл).$

Экстракционные системы на основе додецилсульфата натрия.

Экстракция с ДАА в системах на основе SDS и неорганических кислот изучена на примере распределения ионов металлов, извлекающихся по анионообменному механизму: Fe(III), Ga(III), Cu(I), Sn(II), Zn(II), Cd(II) и In(III); и по координационному механизму: Sc(III) и Zr(IV). Оптимальные условия для применения систем в экстракции в присутствии органических реагентов приведены в таблице 3.12.

Введение в системы ДАА расширяет интервал кислотности, в котором существует расслаивание в область низких концентраций кислот, а так же стабилизирует объем фазы ПАВ. Водная фаза прозрачная, подвижная, находится внизу; фаза ПАВ прозрачная, вязкая, имеет желтый оттенок, между фазами наблюдается четкая граница раздела.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		,	·	
Система	Реагент	т _{реаг.} , г	С _{кислоты} , моль/л	V _{ф. ПАВ} , мл
вода – SDS – HCl	ДАМ	0,8	0,3–6,0	2,0–2,5
	ДАБ	0,6	0,25–6,0	2,0–2,5
	ДАГ	0,6	0,25–6,0	2,0–2,5
вода – $SDS – H_2SO_4$	ДАМ	0,8	0,2–5,0	2,0–2,5
	ДАБ	0,6	0,2–5,0	2,0–2,5

Таблица 3.12 – Концентрационные параметры проведения экстракции

 $(m_{SDS}=1,5$ г, $V_{o ar{o} u u}=20,0$ мл, $T=75^o C)$

В системе с HCl в присутствии ДАА при концентрации кислоты более 3моль/л возможно количественное извлечение Fe(III) и Ga(III) (>99%) (рисунок 3.18–3.19). С увеличением длины заместителя в реагенте уменьшается концентрация HCl, при которой начинается количественная экстракция железа. Извлечение галлия при замене ДАА практически не меняется.



Рисунок 3.18 — Распределение 0,01 моль/л ионов Fe(III) с ДАА в системе вода — SDS — HCl ($m_{SDS} = 1,5$ г, $m_{ДAM} = 0,8$ г, $m_{ДAF} = m_{ДAF} = 0,6$ г, $V_{oбщ} = 20,0$ мл).

В присутствии ДАМ на всем интервале содержаний кислоты наблюдается количественная экстракция ионов таллия (III). При содержании кислоты выше 3 моль/л более чем на 95% извлекается Sn(II). Максимальное извлечение Sc(III)

составило 89% при минимальной концентрации HCl, Cu(I) – 65% при 1 моль/л, Zn(II) – 24% при 2 соль/л (рисунок 3.20). В системе с ДАГ максимальное извлечение Cd(II) составило 72%, Zr(IV) – 53%, In(III) – 45%, Co(II) – 40% (рисунок 3.21).



Рисунок 3.19 — Распределение 0,01 моль/л ионов Ga(III) с ДАА в системе вода — SDS — HCl ($m_{SDS} = 1,5$ г, $m_{ДAM} = 0,8$ г, $m_{ДAE} = m_{ДA\Gamma} = 0,6$ г, $V_{oбщ} = 20,0$ мл).



Рисунок 3.20 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАМ в системе вода – SDS – HCl (m_{SDS} = 1,5 г,m_{ДАМ} = 0,8 г, V_{общ} = 20,0 мл).



Рисунок 3.21 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАГ в системе вода — SDS — HCl ($m_{SDS} = 1,5$ г, $m_{ДАГ} = 0,6$ г, $V_{общ} = 20,0$ мл).



Рисунок 3.22 – Распределение 0,01 моль/л ионов Sc(III) и Zr(IV) с ДАМ и ДАБ в системе вода – SDS – H₂SO₄ (m_{SDS} = 1,5 г,m_{ДАМ} = 0,8 г,m_{ДАБ} = 0,6 г, V_{общ} = 20,0 мл).

Экстракционные возможности системы с SDS и серной кислотой в присутствии ДАМ и ДАБ изучены на примере распределения ионов Sc(III) и Zr(IV) (рисунок 3.22). Количественное извлечение обоих ионов металлов (более 95%)

84

наблюдается при введении ДАМ и концентрации кислоты менее 0,5 моль/л для Sc и менее 0,25 моль/л для Zr. В системе с ДАБ экстракция обоих ионов неколичественная, что вызвано меньшей устойчивостью комплексов металлов с ДАБ.

Экстракционные системы на основе алкилбензолсульфокислоты.

В системах на основе АБСК и неорганической кислоты изучено влияние дополнительных комплексообразователей: ДАМ, ДАБ и ДАГ на фазовые и экстракционные равновесия систем. Введение реагентов требует нагревания смесей до 75°С для ускорения взаимодействия компонентов. По результатам исследований введения в смеси различных количеств реагентов установленные оптимальные условия проведения экстракции в системах с АБСК и ДАА представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Концентрационные параметры экстракции в системах с АБСК и ДАА (т_{АБСК} = 0,5 г, V_{общ} = 10,0 мл)

Система	Реагент	тиреагента, Г	С _{кислоты} , моль/л	V _{ф.ПАВ} , мл
	ДАМ	0,4	0,1–2,0	1,0–1,4
Вода – АБСК – НСІ	ДАБ	0,35	0,2–8,0	1,0–1,4
	ДАГ	0,35	0,2–8,0	1,0–1,4
Вода – $A \overline{B} C \overline{K} - H_2 S O_4$	ДАМ	0,4	0,1–2,0	1,0–1,4

В присутствии ДАМ в системах вода – АБСК – H_2SO_4 (HCl) при концентрации кислоты более 3 моль/л образуются осадки, что связно, во-первых, с образованием труднорастворимого соединения с соотношением ДАМ : кислота равным 1:2, во-вторых с подавлением диссоциации АБСК при высоких концентрациях кислоты. Данное обстоятельство значительно сужает интервал кислотности использования систем в экстракции. Поэтому экстракционные возможности данных систем изучены на примере ионов Sc(III), Fe(III), La(III), Zr(IV) и Hf(IV), извлекающихся при малых концентрациях кислоты по координационному механизму (рисунок 3.23–3.24).



Рисунок 3.23 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАМ в системе вода — $A E C K - H_2 SO_4$ ($m_{AECK} = 0,5$ г, $m_{ДAM} = 0,4$ г, $V_{oбщ} = 10,0$ мл).



Рисунок 3.24 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАМ в системе вода – АБСК – HCl (m_{АБСК} = 0,5 г, m_{ДАМ} = 0,4 г, V_{общ} = 10,0 мл).

Как видно, скандий извлекается количественно до содержания кислоты 1,0моль/л, а цирконий и гафний – только при минимальной концентрации кислоты. Извлечение лантана неколичественное и резко снижается при увеличе-

86

нии кислотности. Железо в обеих системах извлекается количественно при минимальной концентрации кислоты. В системе с HCl при увеличении концентрации кислоты меняется механизм комплексообразования с координационного на анионообменный, и кривая экстракция Fe(III) имеет минимум.



Рисунок 3.25 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАБ в системе вода – АБСК – HCl (т_{АБСК} = 0,5 г, т_{ДАБ} = 0,35 г, V_{общ} = 10,0 мл).

ДАБ и ДАГ не образуют солей с кислотами с соотношением 1:2, поэтому интервал кислотности в системах с ними составил 0,2–8,0 моль/л HCl. на рисунке 3.47 представлены результаты изучения распределения ионов металлов, образующих с ДАБ устойчивые хлоридные ацидокомплексы (Tl(III), Fe(III), Ga(III), Sn(II), Zn(II), Cd(II)). Как видно, таллий экстрагируется количественно на всем интервале кислотности. Олово извлекается количественно при концентрации кислоты более 0,5 моль/л, железо и галлий – более 3 моль/л. Экстракция кадмия, цинка, никеля и кобальта неколичественная.

Замена ДАБ на ДАГ повышает эффективность извлечения ионов. Кроме того при концентрации кислоты более 5 моль/л в системе возможна количественная экстракция циркония (рисунок 3.26). Согласно литературным данным [141], извлечение ионов Zr(IV) с ДАГ при концентрациях HCl выше 6 моль/л происходит в связи с образованием нерастворимых в воде комплексов состава (ДАГ)ZrCl₄.



Рисунок 3.26 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с ДАГ в системе вода – АБСК – HCl ($m_{AБСК} = 0,5$ г, $m_{ДАГ} = 0,35$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл).

3.2.3.1. Определение состава комплекса скандия с диантипирилметаном

Методами изомолярных серий и насыщения по металлу определено соотношение Sc : ДАМ в комплексе, количественно извлекающемся в системе вода – сульфонол – H₂SO₄ при содержании кислоты 0,2 моль/л.



Рисунок 3.27 – Определение состава комплекса Sc с ДАМ в системе вода – сульфонол – 0,2 моль/л H_2SO_4 методом насыщения по металлу ($n_{\text{ДАМ}} = 0,002$ моль, $m_{\Pi AB} = 1,2$ г, $V_{oбщ} = 20$ мл).



Рисунок 3.28 – Определение состава комплекса Sc с ДАМ в системе вода – сульфонол – 0,2 моль/л H_2SO_4 методом изомолярных серий ($\sum n = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль, $m_{\Pi AB} = 1,2$ г, $V_{oбщ} = 20$ мл).

Точку перегиба на графике метода насыщения (рисунок 3.27) определяли экстраполяцией линейных участков. Соотношение Sc : ДАМ составило $1:2,94 \approx$

89

1:3. На графике метода изомолярных серий (рисунок 3.28) находили точку пересечения касательных к ветвям. Соотношение Sc : ДАМ составило 0,68:1,82 = $1:2,68 \approx 1:3$.

Оба метода дали соотношение Sc : ДАМ близкое 1:3, характерное для экстракции скандия ДАМ из растворов неорганических кислот органическими растворителями [141]. Предположительно, экстракция скандия в предложенной системе протекает по координационному механизму:

 $Sc^{3+}{}_{(B)} + 3AM_{(B)} + 3C_{n}H_{2n+1}C_{6}H_{4}SO_{3}^{-}{}_{(B)} = [Sc(AM)_{3}] \cdot (C_{n}H_{2n+1}C_{6}H_{4}SO_{3})_{3}{}_{(0)}.$

3.2.3.2. Экстракция комплексов ионов металлов с диантипирилалканами в системах вода – ПАВ – серная кислота – хлорид аммония

Извлечение таких металлов как таллий (III), железо (III), галлий (III) и олово (II) с ДАА происходит по анионообменному механизму с образованием ионного ассоциата из хлоридного ацидокомплекса металла и протонированного катиона реагента. Поэтому, предположительно, введение дополнительного источника хлорид-ионов (NH₄Cl) должно приводить к улучшению извлечения данных ионов. Хлорид аммония в системе вода – додецилсульфат натрия – серная кислота так же является дополнительным высаливателем, его введение расширяет область расслаивания в сторону вершины воды (пункт 3.1.2.3). В системе на основе сульфонола и серной кислоты NH₄Cl выступает исключительно в качестве источника дополнительных лигандов. Для изучения экстракционных возможностей систем вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) - H₂SO₄ в присутствии хлорида аммония установлены оптимальные содержания компонентов смесей для исследования экстракции ионов металлов, представлены в таблице 3.14. При данных концентрациях реагентов в системах наблюдается равновесие двух жидких фаз с четкой границей раздела, отсутствуют осадки.

Таблица 3.14 — Концентрационные параметры проведения экстракции в системе вода — $\Pi AB - H_2 SO_4 - 7,5$ % в присутствии ДАА ($m_{NH_4Cl} = 1,5$ г, $V_{oбщ} = 20$ мл, $T = 75^oC$)

АПАВ	т _{пав} , г	Реагент	т _{реаг.} , г	С _{кислоты} , моль/л	V _{ф.ПАВ} , мл
		ДАМ	0,8	0,25–7,0	2,5–3,0
Сульфонол	1,2	ДАБ	0,6	0,1–7,0	1,5–2,0
		ДАГ	0,6	0,1–7,0	1,8–2,0
		ДАМ	0,8	0,25–6,0	2,8–3,6
SDS	1,5	ДАБ	0,6	0,1–6,0	1,6–2,0
		ДАГ	0,6	0,1–6,0	2,0–2,5

В системе с сульфонолом и ДАМ экстракция всех изученных ионов металлов, за исключением Tl(III), неколичественная. При использовании в качестве органического реагента ДАБ наблюдается количественное извлечение Tl(III) на всем изученном интервале кислотности, Sn(II) – при концентрации кислоты более 1,5 моль/л, Fe(III) и Ga(III) – более 2,5 моль/л (рисунок 3.29).



Рисунок 3.29 – Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов с ДАБ в системе вода – сульфонол – H₂SO₄ – 7,5% NH₄Cl (m_{сульфонола} = 1,2 г, m_{ДАБ} = 0,6 г, V_{общ} = 20,0 мл).



Рисунок 3.30 – Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов с ДАГ в системе вода – сульфонол – H₂SO₄ – 7,5% NH₄Cl



Рисунок 3.31 — Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов с ДАГ в системе вода — $SDS - H_2SO_4 - 7,5\%$ NH₄Cl ($m_{SDS} = 1,5$ г, $m_{ДА\Gamma} = 0,6$ г, $V_{oбщ} = 20,0$ мл).

Замена ДАБ на ДАГ сокращает время установления равновесия, а также повышает эффективность извлечения ионов. Так, количественное извлечение

92

ионов начинается при меньшей концентрации кислоты: Sn(II) – при 0,5 моль/л, Fe(III) и Ga(III) – при 2,0 моль/л (рисунок 3.30). Максимальное извлечение In(III) составило 72%,так же при концентрации кислоты 7 моль/л в системе возможно количественное (>95 %) извлечение ионов Zr(IV).

В случае применения в качестве фазообразователя SDS в системе с ДАМ экстракция всех изученных ионов металлов, за исключением Tl(III), неколичественная. Система с ДАБ так же оказалась непригодной для целей экстракции, т.к. при введении раствора соли металла в системе образуются осадки.

При использовании в качестве экстрагента ДАГ (рисунок 3.31) Tl(III) количественно извлекается ионов на всем рассмотренном интервале содержаний H₂SO₄. Экстракция Sn(II)выше 95% при концентрации кислоты более 0,5 моль/л, железа (III)и галлия – более 2,5 моль/л. Максимальное извлечение In(III) составило 76%.

3.2.4. Экстракция комплексов ионов металлов с 1,10-фенантролином

Ионы Co(II), Cu(II), Ni(II) по классификации Пирсона относятся к «мягким», поэтому их экстракция производными пиразолона («жесткими» лигандами) из сернокислых растворов практически не наблюдается, а извлечение из солянокислых растворов в виде хлоридных ацидокомплексов неколичественно. В связи с этим рассмотрены органические комплексообразующие реагенты – «мягкие» лиганды, проявляющие основные свойства, например, 1,10фенантролин (Phen).

Как бидентатный лиганд Phen образует с ионами Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) устойчивые окрашенные хелатные комплексы с пятичленными циклами [164]. Являясь слабым основанием, в кислой среде Phen присоединяет один протон и образует комплексный катион.

Введение в системы объемом 20 мл 0,15 г Phen расширяет интервал кислотности, в котором наблюдается двухфазное жидкое равновесие, в область меньших концентраций кислот. Увеличение содержания реагента до 0,3 г стабилизирует объем фазы ПАВ. Дальнейшее увеличение содержания фенантролина не оказывает значительного влияния на фазовые и экстракционные равновесия систем. С уменьшением общего объема систем до 10 мл, количество Phen, достаточного для получения пригодной в экстракции расслаивающейся системы уменьшается до 0,15 г.

Выбранные условия экстракции ионов металлов с Phen представлены в таблице 3.15. В системах с АБСК интервал концентраций кислот, в котором смеси расслаивались, очень узкий, и для целей экстракции они непригодны. В присутствии Phen фаза ПАВ мутная, в отсутствие ионов металлов окрашена в бледно-розовый цвет; водная фаза прозрачная, бесцветная; между фазами наблюдается четкая граница раздела. В смесях с сульфонолом фаза ПАВ очень вязкая, что облегчает разделение фаз после расслаивания, при концентрации HCl от 0,25 до 1,0 моль/л находится внизу, дальнейшее увеличение содержания кислоты приводит к инверсии фаз. В системах с SDS при охлаждении системы фаза ПАВ застывает, что позволяет полностью отделить фазы друг от друга. В интервале содержания HCl от 0,5 до 3,5 моль/л фаза SDS находится внизу, при увеличении содержания Kucлоты наблюдается инверсия фаз. В системах находится внизу, при увеличении содержания и кислоты наблюдается инверсия фаз. В случае применения серной кислоты фаза ПАВ во всех системах находится вверху. В системах с додецилсульфатом расслаивание при концентрации кислот ниже 1,0 моль/л менее устойчивое.

Система	т п _{ПАВ} , г	V _{общ} , МЛ	т М _{Phen} ,	С _{кислоты} , моль/л	V _{ф. ПАВ} , МЛ
Вода – сульфонол – НС1	0,6	10,0	0,15	0,25–3,0	1,0–1,2
Вода – сульфонол – H_2SO_4	0,6	10,0	0,15	0,1–5,0	1,0–1,2
Rono SDS HCI	1,5	20,0	0,3	0,5–5,0	3,0–4,0
вода – SDS – HCI	0,75	10,0	0,15	0,5–5,0	1,5–2,0
Para SDS USO	1,5	20,0	0,3	0,5–4,0	3,0–4,0
$BOJa - SDS - H_2SO_4$	0,75	10,0	0,15	0,5–4,0	1,5–2,0

Таблица 3.15 – Концентрационные параметры проведения экстракции

 $(V_{oбщ} = 10, 0 \, \text{мл})$

Экстракционные возможности систем в присутствии Phen изучены на примере распределение ионов Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) и Fe(III). В процессе извлечения ионов металлов органическая фаза приобретает окраску: никеля – ярко-розовую, кобальта – оранжевую, меди – бирюзовую, железа – ярко-красную.

При экстракции из хлороводородных растворов в системе с сульфонолом наибольший интерес представляет извлечение никеля (II), достигающее 99,9%, и меди (II), экстрагирующейся более чем на 90%, в интервале концентраций HCl 0,25–3,0 моль/л. Железо (II) извлекается более чем на 97% до концентрации кислоты 0,5 моль/л. Максимальное извлечение кобальта (93%) и железа (III) (86%) наблюдается при минимальной концентрации кислоты (рисунок 3.32).



Рисунок 3.32 – Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов с Phen в системе вода – сульфонол – HCl (m_{сульфонола} = 0,6 г, m_{Phen} = 0,15 г, V_{общ} = 10,0 мл).

При замене HCl на H_2SO_4 извлечение ионов металлов немного ухудшается. Экстракция ионов никеля (II) превышающая 98% наблюдается в интервале кислотности 0,1–1,0 моль/л. Медь (II) извлекается количественно до содержания кислоты 0,5 моль/л. Железо (II) и кобальт (II) экстрагируются более чем на 90 % до концентрации H_2SO_4 0,25 моль/л. Максимальное извлечение железа (III) составило 91% при минимальном содержании кислоты в смеси (рисунок 3.33).



Рисунок 3.33 – Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов с Phen в системе вода – сульфонол – H_2SO_4 ($m_{сульфонолa} = 0,6$ г, $m_{Phen} = 0,15$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл).



Рисунок 3.34 — Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов с Phen в системе вода — SDS — HCl ($m_{SDS} = 1,5$ г, $m_{Phen} = 0,3$ г, $V_{oбщ} = 20,0$ мл).

В системе вода – SDS – HCl экстракция никеля (II) выше 95% наблюдается в интервале содержания кислоты 0,5–4,0 моль/л. Кобальт (II) извлекается более чем на 90% при концентрации HCl 0,5–3,0 моль/л. Медь (II) экстрагируется количественно до концентрации кислоты 1,0 моль/л, при содержании HCl выше 2,5 моль/л в системе образуются осадки. Железо (II) извлекается на 98% лишь при 0,5 моль/л концентрации кислоты. В этих же условиях экстракция железа (III) является неколичественной (R=63%). Увеличение кислотности приводит к дальнейшему снижению его экстракции в результате образования хлоридного ацидокомплекса (рисунок 3.34).



Рисунок 3.35 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с Phen в системе вода — SDS — H_2SO_4 ($m_{SDS} = 1,5$ г, $m_{Phen} = 0,3$ г, $V_{oбщ} = 20,0$ мл).

При замене хлороводородной кислоты на серную вид кривых извлечения металлов практически не меняется. Максимальное извлечение меди (II) составило 94%. Интервал количественного извлечения никеля сокращается до 2 моль/л, кобальта – до 1 моль/л. Отсутствие хлорид ионов в системе положительным образом сказывается на экстракции железа (III), которое экстрагируется на 96% при концентрации H₂SO₄ 0,75 моль/л (рисунок 3.35).

На всех кривых извлечения металлов с ростом кислотности наблюдается падение. Согласно литературным данным и исследованиям состава комплекса

металлов, установлено, что 1,10-фенантролин образует с металлами комплексы состава $[M(Phen)_m]^{n+}$, где m = 2, 3. В связи с этим, можно утверждать, что экстракция протекает по координационному механизму, которое можно описать уравнением:

$$M^{n+}{}_{(B)} + mPhen_{(B)} + nAn^{-}{}_{(B)} = [M(Phen)_m] \cdot An_{n(\alpha)},$$

где An⁻ – анион ПАВ. С ростом концентрации кислоты наблюдается конкуренция ионов металлов с ионами водорода за реагент, его комплексы с ионами металла разрушаются, и степень их извлечения уменьшается.

Различная ширина интервалов кислотности, в которых наблюдается количественная экстракция ионов металлов связана с устойчивостью их фенантролиновых комплексов [139].

3.2.4.1. Экстракция смеси ионов металлов с 1,10-фенантролином

Изучено распределение микроколичеств ионов Ni(II), Co(II), Cu(II) и Fe(III) в системах вода – SDS – HCl (H₂SO₄) на примере стандартного образца состава неорганических веществ (растворов ионов металлов).



Рисунок 3.36 – Распределение ионов Ni(II), Co(II), Cu(II) и Fe(III) с Phen из раствора MCO в системе вода – SDS – HCl $(m_{SDS} = 0,75 \ c, \ m_{Phen} = 0,15 \ c, \ V_{oбu} = 10,0 \ m_{J}).$

Как видно из рисунка 3.36 и 3.37 наиболее широкий интервал кислотности в обеих системах имеет никель, наименьший – железо (III). При этом можно заметить, что при концентрации серной кислоты 3 моль/л возможно полное отделение Ni(II) от Fe(III). Максимальное извлечение Cu(II) и Co(II) в системе с HCl составило 98 и 95%, в системе с $H_2SO_4 - 90\%$.



Рисунок 3.37 – Распределение ионов Ni(II), Co(II), Cu(II) и Fe(III) с Phen из раствора MCO в системе вода – SDS – H_2SO_4 ($m_{SDS} = 0,75$ г, $m_{Phen} = 0,15$ г, $V_{oбщ} = 10$ мл).

3.2.4.2. Определение состава комплекса никеля с 1,10-фенантролином

Экстракция никеля с Phen в системах на основе АПАВ и неорганических кислот остается высокой в широком интервале концентраций кислот. Определение состава комплекса металла с реагентов проводили в системе с сульфонолом в среде 0,25 моль/л HCl, т.к. при данных условиях удавалось добиться легкого разделения фаз.. Соотношение Ni : Phen в извлекаемом комплексе определено методами изомолярных серий и насыщения по металлу.

Точка перегиба на графике метода насыщения по металлу (рисунок 3.38) определена экстраполяцией линейных участков. Соотношение Ni : Phen соста-

вило 1:2,89. На графике метода изомолярных серий (рисунок 3.39) находили точку пересечения касательных к ветвям, соотношение Ni : Phen равно 1:2,7. Полученное соотношение близко к литературным данным 1:3 [165].



Рисунок 3.38 – Определение состава комплекса Ni c Phen в системе вода – сульфонол – 0,25 моль/л HCl методом насыщения по металлу

 $(n_{Phen} = 7, 5 \cdot 10^{-4}$ моль, $m_{\Pi AB} = 0, 6$ г, $V_{o \delta u \mu} = 10, 0$ мл).



Рисунок 3.39 – Определение состава комплекса Ni с Phen в системе вода – сульфонол – 0,25 моль/л HCl методом изомолярных серий ($\Sigma n = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль, $m_{\Pi AB} = 0,6$ г, $V_{o \delta u \mu} = 10,0$ мл).

Таким образом, экстракция никеля протекает по координационному механизму, который можно изобразить следующим уравнением:

$$Ni^{2+}{}_{(B)} + 3Phen_{(B)} + 2C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_{3(B)}^{-} = [Ni(Phen)_3] \cdot (C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_{2(0)}.$$

3.2.4.3. Экстракционно-фотометрическое определение никеля с 1,10-фенантролином

В связи с тем, что Phen образует с ионами никеля комплекс ярко-розового цвета, количественно извлекающийся в фазу ПАВ, предположена возможность разработки экстракционно-фотометрической методики определения никеля с Phen.

Исследования проводили при комнатной температуре. Раствор Phen 0,5 моль/л готовили на 0,5 моль/л H_2SO_4 и использовали в течение трех дней. После расслаивания экстракт переносили в кювету на 0,3 мм, при этом наблюдалось помутнение раствора. Для повторного установления равновесия требовалось длительное время, поэтому предложено разбавление экстракта этиловым спиртом до объема 2 мл. Полученные растворы фотометрировали в кюветах на 1,0 см. Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов, содержащих Phen и его комплекс с никелем, представлены на рисунке 3.40.

Максимум светопоглощения реагента находится в УФ области спектра. Спектр комплекса имеет два максимума при 520 и 795 нм. Оптимальной длиной волны для экстракционно-фотометрического определения никеля с Phen выбрана 795 нм, т.к. поглощение реагента при этой длине волны отсутствует, комплексы сопутствующих металлов не мешают определению. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) больше 415 нм. Окраска экстрактов устойчива в течение длительного времени.

Для изучения возможности экстракционно-фотометрического определения никеля с Phen в системе вода – SDS – H₂SO₄ построен градуировочный график (рисунок 3.41). Для этого в градуированные пробирки вводили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл раствора никеля с содержанием металла 4,73 мг/мл, рассчитанные количества реагентов (таблица 3.16), доводили до 10 мл дистиллированной водой, и встряхивали в течение 15 мин. После разделения фаз экстракт количественно переносили в пикнометр на 2 мл, разбавляли до метки спиртом и измеряли оптическую плотность при 795 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1,0 см.



Рисунок 3.40 – Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов Phen (1) и его комплекса с никелем (2) на фоне воды, комплекса Ni с Phen на фоне холостой пробы (3) (С_{Phen} = 0,25 моль/л, С_{Ni} = 0,04 моль/л, С_{H2SO4} = 2 моль/л,

 $l = 1 \text{ см, } C\Phi-2000).$

Таблица 3.16 – Концентрационные параметры экстракции (V_{общ} = 10,0 мл)

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

Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

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

где А – оптическая плотность, C_{Ni} – концентрация никеля в экстракте, мг/мл. Предел обнаружения, рассчитанный по методике [153], составил 0,14 мг

никеля. Закон Бэра выполняется до содержания никеля в экстракте 4,73 мг, ε = 10.



Рисунок 3.41 – Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения никеля с Phen в системе вода – SDS – H₂SO₄

 $(C_{Phen} = 0,25$ моль/л, $C_{H_2SO_4} = 2$ моль/л, $\lambda = 795$ нм, l = 1 см, СФ-2000)

Воспроизводимость методики экстракционно-фотометрического определения никеля с Phen проверяли методом введено-найдено (таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Проверка воспроизводимости методики методом введено-

Х _{ист} , мг/л	Х, мг/л	X _{cp}	Sr	ΔΧ
	3,31			
	3,29			
3,31	3,31	3,30	0,004	0,02
	3,29			
	3,31			

найдено (P = 0,95, n = 5)

Определению никеля не мешает 3-кратный избыток железа (III) и 10кратный избыток кобальта. При концентрации ионов меди (II) выше 0,14 мг/мл в системе образуются осадки. Методика апробирована на стандартном образце никеля № 91-б, образце сточной воды Пермского завода и сернокислотном растворе выщелачивания окисленных никелевых руд.

Для анализа навеску стандартного образца растворяли в 15 мл царской водки, доводили объем дистиллированной водой до 100 мл и определяли никель в 1 мл полученного раствора. Для определения никеля в растворе выщелачивания брали 2 мл, в сточной воде – 1 мл. Содержания никеля в образцах, установленные методом комплексонометрического титрования, методом атомноабсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией и предложенной экстракционно-фотометрической методикой, представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Содержание Ni в образцах, установленное различными методами (P = 0,95)

Метод		Сточная	Раствор	Сплав никеля
		вода	выщелачивания	CO №91-б [*]
V	$X_{cp} \pm \Delta X$,	2 28 10 05		2,45±0,03
комплексонометри-	мг/мл	5,58±0,05	**	(97,92±0,12 %)
ческий с мурекси-	S _r	0,013	—	0,008
ДОМ [100]	n	7		5
	$X_{cp} \pm \Delta X$,	2 24 0 02	0 85+0 08	2,46±0,02
Атомно-	мг/мл	5,54±0,02	0,83±0,08	(98,32±0,08%)
абсорбционный	S _r	0,041	0,008	0,057
	n	7	5	5
	$X_{cp} \pm \Delta X$,	2 22 10 02	0.84±0.01	$2,44\pm0,02$
Экстракционно-	мг/мл	$3,33\pm0,02$	0,04±0,01	(97,52±0,08%)
фотометрический	S _r	0,030	0,009	0,052
	n	7	5	5

*Паспортное содержание никеля в образце 97,6%.

**Титрование невозможно в связи с отсутствием перехода окраски индикатора.

Представленная методика обладает невысокой чувствительностью, но позволяет количественно отделять и определять никель в сложных смесях.

3.2.5. Экстракция комплексов ионов металлов с 1,2,3-бензотриазолом

В качестве «мягкого» реагента-комплексообразователя так же рассмотрен 1,2,3-бензотриазол, проявляющий основные свойства. БТА применяют для гравиметрического определения Ag(I), Cu(II), Zn(II), Os(VIII), Cd(II) и Ni(II) и титриметрического определения Ag(I). Палладий (II) реагирует с БТА в широком интервале кислотности: в уксуснокислой среде (pH 2–5,3) и солянокислых растворах [145].

Введение в системы более 0,3 г БТА расширяет интервал содержаний кислот, в котором наблюдается расслаивание. В системах с техническими АПАВ в присутствии БТА соотношение объемов фаз стабилизируется намного лучше, чем в системах с SDS. Увеличение содержания реагента до 0,6 г не оказывает значительного влияния на фазовые и экстракционные равновесия систем. Оптимальные концентрационные параметры для проведения экстракции ионов металлов в присутствии БТА представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Концентрационные параметры проведения экстракции

Система	т _{ПАВ} , Г	С _{кислоты} , моль/л	V _{ф. ПАВ} , мл
Вода – сульфонол – НС1	0.6	0,1–4,0	1,0–1,2
Вода – сульфонол – H_2SO_4	0,0	0,05–3,0	1,0–1,2
Вода – SDS – HCl	0.75	0,5–6,0	2,0–2,5
$Boдa - SDS - H_2SO_4$	0,75	0,5–4,0	2,0–2,5
Вода – АБСК – НС1	0.5	0,0–4,0	1,0–1,2
Вода – АБСК – H_2SO_4	0,3	0,0–3,0	1,0–1,2

 $(m_{{\it БTA}}=0,35\ {\it c},\ V_{o ar{o} u}=10,0\ {\it M}$ л, $T=23^o C)$

Во всех системах фаза ПАВ мутная, вязкая, в отсутствие ионов металлов окрашена в светло-коричневый цвет; водная фаза прозрачная, бесцветная. До содержания кислоты 3,0 моль/л HCl и 1,5 моль/л H₂SO₄ в системах фаза ПАВ находится внизу. С увеличением концентрации кислоты наблюдается инверсия фаз. До содержания кислоты 2,0 моль/л HCl или 1,0 моль/л H₂SO₄ смеси расслаиваются при комнатной температуре, при увеличении их концентрации требовалось кратковременное (15 мин) нагревание до 75°С. В системах с индивидуальным SDS интервал кислотности, в котором наблюдалось расслаивание, у́же, чем в системах с техническими ПАВ, и расслаивание при содержании кислот менее 1,0 моль/л неустойчивое.

Экстракционные возможности систем в присутствии БТА изучены на примере распределения ионов Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(III) иPd(II). При экстракции ионов меди органическая фаза приобретает сине-зеленую окраску, которая бледнеет при увеличении концентрации кислоты. Исходный раствор палладия приготовлен на 6 моль/л HCl, поэтому интервал кислотности при изучении его извлечения начинался с 0,6 моль/л.

Условий количественной экстракции ионов металлов в системах вода – SDS – кислота обнаружить не удалось. Максимальная степень извлечения ионов (R_{max} , %) Cu(II), Co(II), Ni(II) и Fe(III) наблюдалась при минимальном содержании кислоты и составила соответственно: из солянокислых растворов – 91, 53, 52, 41 (рисунок 3.42); из сернокислых растворов – 87, 62, 49, 35 (рисунок 3.43). Извлечение ионов палладия не превышало 50%. Можно сделать вывод, что системы на основе SDS и БТА малоэффективны для целей экстракции.



Рисунок 3.42 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с БТА в системе вода – SDS – HCl (m_{SDS} = 0,75 г, m_{БТА} = 0,35 г, V_{общ} = 10,0 мл).



Рисунок 3.43 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с БТА в системе вода — SDS — H_2SO_4 ($m_{SDS} = 0,75$ г, $m_{БTA} = 0,35$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл).

При использовании в качестве фазообразователей технические АПАВы степень извлечения ионов металлов значительно улучшается. Как видно из рисунка 3.44, в системе на основе сульфонола в интервале концентраций хлороводородной кислоты 0,1–2,0 моль/л палладий извлекается на 99%. Количественное извлечение меди (II) наблюдается до концентрации кислоты 0,3 моль/л. Максимальное извлечение никеля, кобальта (II), цинка и железа (III) составило соответственно 98, 81, 70 и 65% при минимальном содержании кислоты. Увеличение концентрации хлороводорода приводит к разрушению комплексов металлов с БТА, в связи с протонированием реагента, и резкому падению их степени извлечения.

В системе вода – сульфонол – H_2SO_4 (рисунок 3.45) палладий практически полностью извлекается в интервале кислотности 0,05–1,5 моль/л. При концентрации серной кислоты 0,05–0,15 моль/л наблюдается количественная экстракция ионов меди (II). При минимальном содержании кислоты в системе извлечение Ni(II) достигает 95%, Co(II) – 81, Zn(II) – 70, Fe(III) – 66. Характер кривых извлечения ионов металлов при замене кислоты не меняется.



Рисунок 3.44 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с БТА в системе вода — сульфонол — HCl ($m_{сульфонола} = 0,6$ г, $m_{БТA} = 0,35$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл).



Рисунок 3.45 — Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с БТА в системе вода — сульфонол — H_2SO_4 ($m_{сульфонолa} = 0,6$ г, $m_{БТA} = 0,35$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл).

Системы на основе АБСК при введении БТА расслаиваются в отсутствии минеральных кислот. Можно предположить, что расслаивание смесей происходит в следствие протолитического взаимодействия по аналогии с системами вода – АБСК – Ант или вода – НСК – Ант (ДАМ).
Извлечение меди (II) более 95% наблюдается в интервале концентраций H₂SO₄ от 0,0 до 0,25 моль/л. Кобальт (II), никель (II) и цинк (II) экстрагируются количественно в отсутствие и при минимальной концентрации кислоты. Максимальное извлечение железа (III) составило 90% при экстракции без кислоты. Извлечение палладия выше 99% начинается с концентрации кислоты 0,6 моль/л и сохраняется до концентрации кислоты 2,0 моль/л (рисунок 3.46).



Рисунок 3.46 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с БТА в системе вода – АБСК – HCl ($m_{AБСК} = 0,5$ г, $m_{БТA} = 0,35$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл).

При замене хлороводороной кислоты на серную, характер кривых извлечения ионов металлов практически не меняется (рисунок 3.47).

Из 0,3 моль/л HCl препаративно выделен комплекс меди с БТА состава Cu(БТА)₂Cl₂ (таблица 3.20).

Содержание элемента	Cu [*]	C^{**}	H^{**}	\mathbf{N}^{**}
Рассчитанное	17,06	38,65	2,68	22,54
Полученное	16,16	42,31	2,89	24,45

Таблица 3.20 – Определение состава комплекса Си с БТА

*Определено методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

**Определено на элементном анализаторе.



Рисунок 3.47. Распределение 0,01 моль/л ионов металлов с БТА в системе вода – $A \overline{B} C K - H_2 S O_4$ ($m_{A \overline{B} C K} = 0,5$ г, $m_{\overline{B} T A} = 0,35$ г, $V_{o \overline{b} u \overline{u}} = 10,0$ мл).

Палладий с БТА в солянокислых растворах, согласно литературным данным [145], образует комплекс состава Pd(БТА)₂Cl₂. В связи этим, можно предположить, что экстракция ионов металлов с БТА протекает по уравнению:

$$M^{n+}{}_{(B)} + m BTA_{(B)} + nAn^{-}{}_{(B)} = M(BTA)_{m}(An)_{n}{}_{(o)},$$

где An – анион ПАВ. Вследствие роста конкуренции с ионами водорода за реагент с увеличением кислотности систем, степень извлечения ионов металлов падает.

3.2.5.1. Экстракционно-фотометрическое определение меди(II) с 1,2,3-бензотриазолом

Ионы меди (II) образуют с БТА осадок зеленого цвета, умеренно растворимого в воде и хорошо растворимого в фазе ПАВ. При экстракции комплекса фаза ПАВ окрашивается в зеленый цвет, который бледнеет при уменьшении содержания ионов меди. Фаза ПАВ при этом прозрачная.

Для исследования возможности экстракционно-фотометрического определения меди с БТА выбрано соотношение АБСК : БТА, равное 3:4 (0,6 г АБСК и 0,8 г БТА), С_{НСІ} = 0,2 моль/л. При данном содержании компонентов в системе наблюдается образование двухфазного жидкого равновесия система устойчивого к разбавлению до 50 мл, объем фазы ПАВ равен 1,0 мл, при разбавлении уменьшается до 0,8 мл. Фаза ПАВ вязкая, находится внизу; водная фаза сверху, бесцветная, прозрачная; фазы имеют четкую границу раздела. Степень извлечения Cu(II) превышает 98% (коэффициент распределения меди составляет 1274).



Рисунок 3.48. Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов БТА (1) и его комплекса с медью на фоне воды (2) и на фоне холостой пробы (3) (С_{БТА} = 0,2 моль/л, С_{си} = 5·10⁻³ моль/л, С_{HCl} = 0,1 моль/л, l = 1 см, СФ-2000).

При перенесении фазы ПАВ в фотометрическую кювету она мутнела, поэтому ее разбавляли этиловым спиртом до объема 2 мл. Сняты спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов, содержащих БТА и комплекс БТА с медью (рисунок 3.48). 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.



Рисунок 3.49. 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, λ = 682 нм, l = 1 см, СФ-2000).

Для изучения возможности экстракционно-фотометрического определения меди с БТА в системе вода – АБСК – НСІ построен градуировочный график (рисунок 3.49). 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, добавляли 3,0 мл 20%-го 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.

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. Предел обнаружения, рассчитанный по методике [153], составил 27 мкг меди. Закон Бэра выполняется до содержания меди в экстракте 740 мкг, ε = 110.

Таблица 3.21 – Проверка воспроизводимости методики методом введено-

Х _{ист} , мкг/мл	Х, мкг/мл	X _{cp}	$\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$	ΔX
405,4	418,2		0,02	12,1
	424,0			
	424,5	414,9		
	401,5			
	404,6			
	416,9			

найдено (Р = 0,95)

Воспроизводимость методики экстракционно-фотометрического определения меди с БТА проверяли методом введено-найдено (таблица 3.21). Определению меди не мешают 3-кратный избыток никеля, 20-кратный избыток кобальта и 25-кратный избыток железа (III).

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).

Предложенный способ экстракционно-фотометрического определения меди (II) с БТА в системе вода – АБСК – НСІ обладает небольшой чувствительностью, но позволяет определять содержание меди в сложных растворах, а также концентрировать Cu(II) из больших объемов разбавленных растворов.

3.2.5.2. Экстракция палладия 1,2,3-бензотриазолом в присутствии ионов цветных металлов

Экстракция ионов палладия в присутствии БТА вызывает наибольший интерес, т.к. Pd(II) количественно извлекается в широком интервале кислотности, в то время как на кривых экстракции других металлов наблюдается резкое падение. Лучшие результаты получены для системы вода – АБСК – HCl, поэтому в ней изучена экстракция палладия в присутствии ионов меди (II), никеля, кобальта и железа (III).Для исследования совместной экстракции выбрана концентрация HCl 1,5 моль/л. При данном содержании кислоты в смеси извлечение Pd(II) количественное, в то время как извлечение остальных изученных ионов незначительное.

Таблица 3.22 – Степени извлечения Pd(II) и Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II) с БТА в системе вода – АБСК – HCl

M/Pd*	R _{Pd} , %	R _M , %	D _{Pd}	D _M	M/Pd	R _{Pd} , %	R _M , %	D _{Pd}	D _M
		Cu ²⁺					Fe ³⁺		
500	94,83	0,35	165	0,13	1310	91,56	4,91	98	0,46
100	95,53	6,59	192	0,63	262	93,74	1,73	135	0,16
50	95,43	5,23	188	0,50	131	93,56	1,27	130	0,11
10	95,89	2,52	210	0,23	26	93,40	1,03	127	0,09
5	94,27	1,13	148	0,10	13	93,28	6,44	125	0,62
1	94,43	5,48	153	0,52	2	93,11	0,68	122	0,06
		Ni ²⁺					Co ²⁺		
350	89,76	16,83	79	1,82	300	94,86	1,87	166	0,17
70	97,33	5,34	328	0,51	60	95,27	3,28	181	0,31
35	97,96	2,99	432	0,28	30	95,33	5,44	184	0,52
10	99,07	1,39	959	0,13	6	95,04	2,08	172	0,19
5	99,16	5,69	1062	0,54	3	95,11	1,38	175	0,13
1	99,29	3,29	1258	0,31	1	94,84	3,59	165	0,34

 $(m_{ABCK} = 0,5 \ \text{г}, \ m_{BTA} = 0,35 \ \text{г}, \ C_{HCl} = 1,5 \ \text{моль/л}, \ V_{obut} = 10,0 \ \text{мл})$

*Mⁿ⁺/Pd²⁺- мольный избыток мешающего иона по отношению к ионам палладия

Изучение экстракции ионов палладия с БТА в присутствии ионов Ni(II), Cu(II), Co(II) и Fe(III), показало, что количественному извлечению ионов палладия из растворов не мешают 500-кратныймольный избыток меди, 300кратный – кобальта, 70-кратный – никеля. В присутствии более 2-кратного мольного избытка ионов железа (III)извлечение ионов палладия падает до 93%. Степени извлечения ионов палладия и мешающего иона представлены в таблице 3.22. В системе возможно хорошее разделение палладия от цветных металлов. Максимальные коэффициенты разделения составили: $S_{Pd/Ni} = 4060$, $S_{Pd/Fe} = 1973$, $S_{Pd/Cu} = 1480$, $S_{Pd/Co} = 1390$.

3.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам исследований можно заключить, что системы на основе анионных ПАВ сульфонола, додецилсульфата натрия и алкилбензолсульфокислоты и неорганических кислот пригодны для экстракции ионов металлов в присутствии различных дополнительных органических реагентов.

Помимо рассмотренных в работе реагентов были изучены: триоктиламин, дифениламин, бензимидазол, дифенилкарбазон и 4-аминоантипирин. В системах с триоктиламином и дифенилкарбазоном условий, при которых растворы расслаивались на две жидкие фазы, не обнаружено. При введении в системы дифениламина при комнатной температуре образовывались осадки, при нагревании до 75°C – трехфазное жидкое равновесие.

В присутствии бензимидазола и 4-аминоантипирина системы расслаиваются на две жидкие фазы. Исследованы экстракционные возможности систем на примере распределения ионов Ni(II) и Co(II) с бензимидазолом, и Fe(III) и Sc(III) с 4-аминоантипирином. Однако условий количественной экстракции ионов металлов обнаружить не удалось.

Системы на основе технических ПАВ сульфонола и АБСК пригодны для извлечения ионов металлов с ДАА как из слабокислых, так и из сильнокислых сред. При этом ДАМ лучше экстрагирует по координационному механизму, а его гомологи гораздо эффективнее при экстракции ионов металлов в виде ионных ассоциатов. При использовании в качестве фазообразователя SDS экстракция с ДАА гораздо успешнее протекает по анионообменному механизму.

Замена ДАА на 1,10-фенантролин или 1,2,3-бензотриазол меняет перечень количественно извлекающихся ионов металлов. Системы вода – SDS (илисульфонол) – 1,10-фенантролин – неорганическая кислота пригодны для концентрирования и извлечения ионов никеля в широком интервале кислотности, меди и кобальта. При этом экстракционные системы на основе технического сульфонола более эффективны при концентрациях кислот ниже 1,0 моль/л, а на основе индивидуального SDS – выше 1,0 моль/л. Извлечение окрашенных комплексов позволяет рассмотреть возможность сочетания процесса экстракции с фотометрическим определением металлов.

При введении БТА, системы вода – АБСК (или сульфонол) – неорганическая кислота более эффективны в процессах экстракции, чем системы с индивидуальным додецилсульфатом натрия. Системы обладают более широкими интервалами кислотности, в которых существует расслаивание, равновесие двух фаз устанавливается быстрее и устойчивее, а извлечение ионов металлов выше. В системах установлена возможность количественного извлечения ионов Pd, Cu, Ni и Co. При этом существуют условия практически полного отделения палладия от остальных металлов.

Основные результаты главы опубликованы в [167–175].

ГЛАВА 4. ЖИДКОФАЗНЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, РАССЛАИВАЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Расслаивание в системах без органического растворителя может происходить вследствие химического взаимодействия [177–179]. Слабое основание (Ант, ДАМ и т.д.) и слабая кислота (МХУК, НСК, пирокатехин и т.д.) в водной среде образуют ионный ассоциат, выделяющийся во вторую фазу. Подобные системы предложены для извлечения ионов металлов [180–184] с их последующим физико-химическим определением.

Растворы анионных ПАВ так же способны расслаиваться на две жидкие фазы за счет образования ионных ассоциатов (обзор литературы, пункт 1.3). При исследовании влияния Ант и БТА на фазовый состав систем вода – АБСК – неорганическая кислота установлено возможность существования двухфазного жидкого равновесия отсутствие неорганической кислоты. В связи с этим представляло интерес изучить фазовые равновесия и экстракционные возможности систем вода – антипирин (или 1,2,3-бензотриазол) – алкилбензолсульфокислота. С одной стороны, подобные системы можно рассматривать как расслаивающиеся системы с кислотно-основным взаимодействием, а с другой стороны их можно отнести к системам на основе АПАВ.

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИАЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Алкилбензолсульфокислота в расслаивающейся системе с химическим взаимодействием должна являться кислотным компонентом, поэтому представляло интерес определить ее константу диссоциации. Определение проводили потенциометрическим методом, описанным подробно в разделе 2.3.3. (рисунок 4.1, 4.2).

Рассчитанное значение константы диссоциации алкилбензолсульфокислоты составило $6,76 \cdot 10^{-3}$ (рК_a = 2,17±0,19). Следовательно, АБСК может участвовать процессе химического взаимодействия в качестве кислотного компонента.



Рисунок 4.1 – Интегральная кривая титрования 50 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором NaOH.



Рисунок 4.2 – Дифференциальная кривая титрования 50 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором NaOH.

4.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

4.2.1. Система вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин

Химическое взаимодействие, вследствие которого в системе вода– АБСК – Ант наблюдается расслаивание, можно описать уравнением:

$$\operatorname{Aht}_{(B)} + \operatorname{RSO}_{3}\operatorname{H}_{(B)} = \operatorname{Aht}\operatorname{H}^{+} \cdot \operatorname{RSO}_{3}_{(O)}$$

Для изучения растворимости в системе вода – АБСК – Ант изотермическим методом сечений при 25°С использовали растворы различной концентрации компонентов:

- АБСК, мас. %: исходный раствор (96,6%); 2,5; 5; 10; 15; 20;
- Ант, мас.%: 5; 10; 20; 30; 40; 50.



Рисунок 4.3 – Граница области расслаивания системы вода – АБСК – Ант при 25°С.

На рисунке 4.3 представлена граница области расслаивания в системе вода – АБСК – Ант при 25°С. Область двухфазного жидкого равновесия (L₁+L₂) занимает значительную площадь, смещена к двойной системе АБСК – вода, окружена областью ненасыщенных растворов. Расслаивание наблюдается при содержании в смесях, мас. %: Ант 2–30; АБСК 4–58 и воды до 96. Составы смесей, отвечающих бинодальной кривой области двухфазного жидкого равновесия, представлены в таблице 4.1. Расслаивание существует при избытке АБСК относительно эквивалентного количеству Ант, увеличение содержание Ант приводит к гомогенизации системы. Отмечено, что с ростом концентрации Ант уменьшается вязкость фаз и увеличивается их подвижность. Наличие расслаивания в системе при минимальном суммарном содержании Ант и АБСК 4,0 мас.%, что позволяет осуществлять экстракцию из достаточно разбавленных растворов.

АБСК	Вода	Ант	
4,67	93,36	1,97	
9,38	88,75 1,87		
14,01	84,01	1,98	
2,70	95,00	2,30	
3,46	93,45	3,09	
4,36	91,77	3,87	
18,00	57,40	24,60	
24,00	45,60	30,40	
35,30	32,35	32,35	
12,00	70,40	17,60	
7,00	82,00	11,00	
45,35	24,68	29,97	
28,01	70,01	1,98	

Таблица 4.1 – Состав смесей (мас. %), отвечающих бинодальной кривой в сис-

На основании полученных данных по растворимости определены опти-
мальные концентрационные параметры проведения экстракции: $m_{ABCK} = 0,9\Gamma$,
m _{Ант} = 1,0 г, V _{общ} = 10,0 мл (81 мас. % воды). Фаза ПАВ расположена внизу,
прозрачная и имеет желтую окраску, ее объем составляет 1,7 мл. Равновесное
значение рН водной фазы 1,96.

теме вода – АБСК – Ант

Введение H₂SO₄ или HCl приводит к небольшому увеличению объема органической фазы с 1,7 до 1,8 мл в системе с H₂SO₄ и до 2,0 мл в системе с HCl. При достижении 2 моль/л концентрации серной кислоты наблюдается инверсия фаз. Увеличение концентрации кислот до 3 моль/л приводит к появлению твердой фазы, скорее всего образованной АБСК.

4.2.2. Система вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3бензотриазол

Граница области расслаивания системы вода – АБСК – БТА определена при 75°С. Выбор температуры обусловлен целесообразностью снижения вязкости растворов АБСК и, как следствие, сокращения времени установления равновесия в расслаивающихся смесях. Следует заметить, что смеси, расслоившиеся при нагревании, сохраняют свое состояние при охлаждении до комнатной температуры.

Для установления границ области расслаивания в системе вода – АБСК – БТА изучены две серии сечений:

- исходящих из вершины БТА на сторону вода АБСК с содержанием АБСК 5; 10; 15; 20; 90 мас.%;
- исходящих из вершины воды на сторону АБСК БТА с соотношениями АБСК : БТА равными 80:20; 70:30; 60:40; 50:50; 40:60; 30:70; 20:80; 5:95.

Составы смесей, отвечающих бинодальной кривой области двухфазного жидкого равновесия, представлены в таблице 4.2.

В двойной системе вода – БТА наблюдается расслаивание при содержании БТА 5,0–83,0 мас.% (рисунок 4.4). АБСК выступает в роли гомогенизатора системы вода – БТА, максимальное ее содержание в расслаивающихся смесях 56 мас.%. Пригодные для экстракции смеси можно получить путем разбавления дистиллированной водой смесей трехкомпонентной системы, содержащих менее 15 мас.% воды. Для дальнейших исследований готовили раствор состава, мас.%: АБСК – 50, БТА – 35, вода – 15 и разбавляли 1,0 мл его в 10 раз по объ-

ему для получения расслаивающейся системы. В отсутствие неорганических высаливателей и кислот органическая фаза находится внизу, ее объем составляет 0,5 мл, pH равновесной водной фазы 1,96. Расслаивание сохраняется при введении серной и хлороводородной кислот в концентрации более 4,0 моль/л.

Таблица 4.2 – Состав смесей (мас. %), отвечающих бинодальной кривой в сис-

АБСК	Вода	БТА
0,00	17,00	83,00
2,00	16,87	81,13
20,47	16,16	63,37
34,09	16,35	49,56
49,90	16,45	33,65
55,61	20,81	23,58
37,05	49,07	13,88
14,80	78,83	6,37
12,84	81,95	5,21
7,20	88,74	4,06
0,00	94,91	5,09



вода — ABCK - BTA при $75^{\circ}C$.

Рассмотрено влияние неорганических высаливателей – хлоридов калия, натрия и аммония, сульфатов натрия и аммония на расслаивание в системе вода – АБСК – БТА при оптимальных концентрационных параметрах. Введение солей уменьшает время расслаивания и увеличивает объем органической фазы до 1,2 мл. При увеличении содержания высаливателей выше 2,0 моль/л в смесях наблюдается смена положений фаз. Расслаивание сохраняется до содержания солей, близких к значениям их растворимости. Наиболее удобны для работы концентрации солей от 0,5 до 1,0 и от 2,0 и более моль/л.

Введение аммиака, уротропина и уксусной кислоты выше 0,1 моль/л приводит к гомогенизации расслаивающихся смесей.

4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

4.3.1. Экстракция ионов металлов в системе вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин

С целью оценки экстракционных возможностей системы вода – АБСК – Ант изучено распределение 0,01 моль/л растворов ионов Cu(I), Fe(III), Sc(III), Tl(III) и La(III) в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты. Ионы меди (I) получали восстановлением меди (II) аскорбиновой кислотой.

Как видно из рисунка 4.5, при отсутствии HCl наблюдается количественная экстракция (>99%) скандия и железа (III), на 92 % извлекается лантан. Согласно литературным данным [140], их извлечение можно объяснить образованием катионных комплексов с антипирином:

 $M^{n+}{}_{(B)} + mAht_{(B)} + nRSO_{3}^{-}{}_{(B)} = [M(Aht)_{m}] \cdot (RSO_{3})_{n}{}_{(0)}.$

С ростом кислотности комплексы разрушаются вследствие протонирования реагента, что приводит к уменьшению степени извлечения.

В широком интервале концентраций хлороводородной кислоты (0,1–2,5 моль/л) наблюдается количественное извлечение ионов таллия(III). Сравнение его кривой извлечения с данными, имеющимися в литературе, позволяет предположить, что извлечение протекает по анионообменному механизму в виде

тетрахлороталлат-иона анипириния. Предполагаемый механизм экстракции Tl(III) можно изобразить следующим уравнением:

 $[\text{TlCl}_4]^-_{(B)} + \text{AHTH}^+_{(B)} = (\text{AHTH})[\text{TlCl}_4]_{(0)}.$

Кривая извлечения меди (I) проходит через максимум (R_{max}=82%), при увеличении кислотности системы происходит частичное окисление меди (I) до двухвалентоного состояния, в результате чего степень ее извлечения падает. Количественная экстракция железа(III) и галлия возможна лишь по координационному механизму при отсутствии неорганической кислоты в системе. Для экстракции хлоридных ацидокомплексов Fe(III) и Ga(III) требуется концентрация HCl выше 2,5 моль/л.



Рисунок 4.5 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов в системе вода – $A \overline{B} C \overline{K} - A \mu m \ (m_{A \overline{B} C \overline{K}} = 0,9 \ r, \ m_{A \mu m} = 1,0 \ r, \ V_{o \overline{o} u \mu} = 10,0 \ m_{A}).$

Полученный вид кривых распределения подобен кривым извлечения металлов из хлороводородных растворов в системе вода – Ант – НСК [185]. Это позволяет сделать вывод о схожести механизмов экстракции. При экстракции по координационному механизму АБСК выступает в качестве противоионов, в случае извлечения ацидокомплексов ионов металлов – в качестве фазообразователя. Согласно литературным данным по экстракции ионов металлов хлороформными растворами производных пиразолона большое число ионов металлов извлекается в виде тиоцианатных комплексов. В связи с этим рассмотрена возможность экстракции некоторых ионов металлов из тиоцианатных растворов в системе вода – АБСК – Ант.

Изучено влияние концентрации на фазовое состояние тройной системы вода – АБСК – Ант. В присутствии NH₄SCN область расслаивания сохраняется до концентрации тиоцианата аммония 0,3 моль/л, обе фазы остаются прозрачными с четкой границей раздела. Органическая фаза окрашена в желтый цвет, находится внизу. При введении NH₄SCN наблюдается увеличение объема органической фазы от 1,7 до 4,6 мл. В присутствии ионов металлов наблюдается увеличение объема фазы ПАВ, появление третьей фазы и системы становятся непригодны для целей экстракции.

В связи с этим экстракцию тиоцианатных комплексов металлов проводили в присутствии небольшой концентрации минеральной кислоты. Для исключения конкуренции хлоридных ацидокомплексов распределение проводили из сернокислых растворов при концентрации кислоты 0,5 моль/л. При введении NH₄SCN в систему вода – АБСК – Ант – 0,5 моль/л H₂SO₄ наблюдается образование белых игольчатых кристаллов, которые растворяются при нагревании до 40°C.

Изучение распределения тиоцианатных комплексов металлов проводили на примере ионов железа (III), кобальта, меди (II), кадмия и цинка. При отсутствии NH₄SCN в системе осадков не наблюдалось, обе фазы прозрачны, но извлечение металлов не превышает 40 %. Введение тиоцианата приводит к появлению осадков в органической фазе, у кобальта, железа (III) и меди органическая фаза окрашена в синий, красный и вишневый цвета соответственно, водная фаза бесцветна. Исследования показали, что при концентрации тиоцианата аммония выше 0,1 моль/л экстракция Fe(III), Cu(II) и Zn(II) превышает 99 %. Согласно литературным данным о составе тиоцианатных комплексов металлов, можно предположить, что извлечение протекает по анионообменному механизму, например для цинка, по уравнению:

 $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}_{(B)} + 2\text{AHTH}^+_{(B)} = (\text{AHTH})_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]_{(0)}.$

Co(II) количественно извлекается при концентрации NH₄SCN 0,3 моль/л, экстракция Cd(II) растет с увеличением содержания тиоцианат-ионов, но остается неколичественной (рисунок 4.6).



Рисунок 4.6 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов в системе вода – АБСК – Ант – 0,5 моль/л H₂SO₄ в зависимости от концентрации NH₄SCN (m_{AБСК} = 0,9 г, m_{Aнт} = 1,0 г, V_{общ} = 10,0 мл).

Для изучения зависимости распределения тиоцианатных комплексов металлов от концентрации серной кислоты выбрана концентрация NH_4SCN равная 0,1 моль/л, так как в этом случае образование осадков минимально. Следует заметить, что с ростом концентрации H_2SO_4 количество осадка увеличивается.

Максимальное извлечение ионов металлов наблюдается при отсутствии серной кислоты в системе (рисунок 4.7). Введение серной кислоты приводит к появлению осадков, количество которого увеличивается с ростом кислотности, и к незначительному уменьшению экстракции железа (III) меди (II) и цинка. Также наблюдается существенное падение степени извлечения кобальта и кад-

мия, для количественного извлечения которых требуется более высокая концентрация тиоцианат-ионов.



Рисунок 4.7 – Распределение 0,01 моль/л ионов металлов в системе вода – A E C K – A + m – 0,1 моль/л $N H_4 S C N$ в зависимости от концентрации $H_2 S O_4$ ($m_{A E C K}$ = 0,9 г, $m_{A + m}$ = 1,0 г, $V_{o f o \mu}$ = 10,0 мл).

4.3.2. Экстракция ионов меди(II) в системе вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3-бензотриазол

Экстракционные возможности системы вода – АБСК – БТА в зависимости от концентраций неорганических кислот рассмотрены ранее (глава III, пункт 3.2.5). Установлено, что в отсутствие кислот возможна количественная экстракция ионов меди (II). Наличие области расслаивания при высоких концентрациях неорганических высаливателей позволяет рассмотреть возможность извлечения ионов Cu(II) из высокоминерализованных растворов.

Интервал содержаний сульфата натрия по сравнению с остальными солями был уже, в связи с этим распределение в системах с ним рассмотрено не было. Как видно из рисунка 4.8, введение высаливателей практически не влияет на экстракцию ионов меди (II), которая сохраняется в интервале 88–95%.



Рисунок 4.8 – Распределение 0,01 моль/л ионов Си(II) в системе вода – АБСК – БТА в зависимости от концентрации неорганических высаливателей (т_{АБСК} = 0,55 г, т_{БТА} = 0,35 г, V_{общ} = 10,0 мл).

4.4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено наличие области расслаивания в водных системах с химическим взаимодействием на основе АПАВ алкилбензолсульфокислоты в качестве кислотного и антипирина или 1,2,3-бензотриазола в качестве основного компонентов. Область расслаивания лежит в широких интервалах содержаний компонентов систем. Равновесие двух жидких фаз устойчиво к разбавлению, введению неорганических кислот и дополнительных неорганических солей. В отсутствии кислот система вода – Ант – АБСК пригодна для экстракции ионов металлов по координационному механизму, при введении хлоридов или тиоцианатов – по анионообменному механизму. Установлена возможность количественной экстракции железа (III), скандия (III), таллия (III), меди (II), цинка и кобальта. Система вода – АБСК – БТА пригодна для экстракции ионов меди (II) из высокоминерализированных растворов.

Основное содержание раздела опубликовано в [186, 187].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

- Построены фазовые диаграммы многокомпонентных систем вода сульфонол HCl (H₂SO₄), вода SDS HCl (H₂SO₄), вода AECK HCl (H₂SO₄).
 Области расслаивания существуют в широких интервалах концентраций компонентов. Введение высаливателя хлорида аммония в систему вода SDS H₂SO₄, расширяет концентрационные границы существования области расслаивания.
- Установлены концентрационные границы области жидкого двухфазного равновесия в системах с химическим взаимодействием вода – АБСК – Ант и вода – АБСК – БТА. Расслаивание сохраняется в присутствии неорганических кислот и высаливателей.
- 3. В вышеперечисленных системах установлены оптимальные концентрационные параметры проведения экстракции. Введение дополнительных комплексообразующих реагентов: антипирина, диантипирилметана и его гомологов, 1,10-фенантролина, 1,2,3-бензотриазола, стабилизирует соотношение фаз в системах и позволяет проводить экстракцию из менее кислых растворов.
- 4. В изученных системах найдены условия количественного извлечения ионов Tl(III), Ga(III), Fe(III), Sn(II) по анионообменному механизму, Sc(III), Zr(IV) по координационному механизму диантипирилметаном или его гомологами; Ni(II), Cu(II), Co(II) 1,10-фенантролином; Pd(II), Cu(II), Ni(II) 1,2,3бензотриазолом.
- 5. В системе вода АБСК Ант в отсутствии неорганических кислот количественно извлекаются ионы Sc(III) и Fe(III) по координационному механизму, в присутствии хлорид-ионов – ионы Tl(III), тиоцианат-ионов – ионы Fe(III), Cu(II), Co(II), Zn(II) по анионообменному механизму.
- Предложены методики экстракционно-фотометрического определения Ni(II) с Phen в системе вода – SDS – 2,0 моль/л H₂SO₄ и Cu(II) с БТА в системе вода – АБСК – 0,1 моль/л HCl. Установлена возможность селективного отделения

ионов Pd(II) от ионов Ni(II), Cu(II), Co(II) и Fe(III) с БТА в системе вода – АБСК – 1,5 моль/л HCl.

Перспективы дальнейшей разработки темы

На основании результатов, полученных в процессе работы, можно предложить возможные пути дальнейших исследований.

Разработка и практическое применение новых методик экстракционного разделения ионов металлов в изученных расслаивающихся системах на основе АПАВ с различным инструментальным окончанием (спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным и т.д.).

Изучение жидкофазных и экстракционных равновесий в системах на основе смесей анионогенных ПАВ (сульфонола, додецилсульфата или алкилбензолсульфокислоты) и катионогенных ПАВ (катамин АБ, цетилпиридиний хлорид) или органических оснований (производные диантипирилметана с ароматическими радикалами, производные 1,2,3-бензотриазола).

Расширение перечня извлекаемых ионов металлов за счет применения других известных органических реагентов-комплексообразователей. Изучение распределения органических красителей и их комплексов с металлами в расслаивающихся системах на основе АПАВ. Исследование влияния АПАВ на спектрофотометрические характеристики экстрагируемых комплексов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ	Поверхностно-активное вещество

- КПАВ Катионное ПАВ
- НПАВ Неионное ПАВ
- АПАВ Анионное ПАВ
- SDS Додецилсульфат натрия
- АБСК Алкилбензолсульфокислота
- Ант Антипирин
- ДАА Диантипирилалкан
- ДАМ Диантипирилметан
- ДАБ Диантипирилбутан
- ДАГ Диантипирилгептан
- Phen 1,10-фенантролин
- БТА 1,2,3-бензотриазол
- в.ф. Водная фаза
- ф. ПАВ Фаза ПАВ
- С Концентрация, моль/л
- R_M Степень извлечения, %
- А Оптическая плотность
- λ Длина волны, нм
- L Гомогенное жидкое состояние
- L+S Равновесие жидкой и твердой фаз (кристаллизация соли)
- L₁+L₂ Равновесие двух жидких фаз (расслаивание)
- L₁+L₂+S Равновесие двух жидких и одной твердой фазы (монотектика)
- n_D Показатель преломления жидкой фазы
- ККМ Критическая концентрация мицеллообразования
- D Коэффициент распределения
- М Металл
- S_{M1/M2} Коэффициент разделения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров, Б.И. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 6. – С. 563–576.
- Зварова, Т. И. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль соль вода органический реагент / Т. И. Зварова, В.М. Шкинев, Г.А. Воробьева, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 1. С. 37–45.
- Ojeda, C.B. Separation and Preconcentration by a Cloud Point Extraction Procedure for Determination of Metals: an Overview / C.B. Ojeda, F.S. Rojas // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 3941. – № 3. – P. 759– 782.
- Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода синтамид-5 или синтамид-5к – сульфат аммония / А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1518–1521.
- Леснов, А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот – хлорид аммония / А.Е. Леснов, А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 8. – С. 1200–1204.
- Станкова, А.В. Особенности высаливания оксиэтилированных нонилфенолов неорганическими солями при 25°С / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 5. – С. 830–836.
- 7. Станкова, А.В. Высаливающая способность неорганических солей в растворах оксиэтилированных нонилфенолов / А.В. Станкова, А.М. Елохов,

О.С. Кудряшова // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 7. – С. 1144–1149.

- Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода сульфаты щелочных металлов или аммония синтанол / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, М.А. Попова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 286–289.
- Елохов, А.М. Возможность использования систем соль магния моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 256–262.
- Кудряшова, О.С. Растворимость в системах вода катамин АБ хлориды щелочных металлов или аммония / О.С. Кудряшова, К.А. Бортник, Е.Ю. Чухланцева, С.А. Денисова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 290–293.
- Куличенко, С.А. Мицеллярная экстракция комплексов металлов с ксантеновыми реагентами в фазу цетилпиридиний хлорида / С.А. Куличенко, М.Г. Щербина // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 8. С. 23–27.
- 12. Мандзюк, М.Г. Мицеллярная экстракция ионов легкогидролизующихся металлов 2,3,7-триоксифлуоронами в модифицированную фазу цетилпиридиний хлорида / М.Г. Мандзюк, С.А. Куличенко // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 1. – С. 99–104.
- Елохов, А.М. Закономерности высаливания оксиэтилированного анионного поверхностно-активного вещества бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия неорганическими солями / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 9. – С. 1274–1280.
- Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 679–686.

- Pena-Pereira, F. The Application of Green Solvents in Separation Processes / F. Pena-Pereira, M. Tobiszewski. – Elsevier, 2017. – 560 p.
- Саввин, С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К.Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 С.
- 17. Мерцлин, Р.П. К вопросу о расслаиваемости двойных жидких систем / Р.П. Мерцлин, В.Ф. Усть-Качкинцев // Журнал общей химии. 1935. Т. 5. № 6. С. 771–778.
- Коган, В.Б. Справочник по растворимости. Т. II. Тройные многокомпонентные системы. Кн. 1 / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.-Л.: АН СССР, 1963. – 943 с.
- Шевчук, И.А. Закономерности экстракции анионов в системе вода неорганическая соль – полярный органический растворитель / И.А. Шевчук, А.Я. Махно // Украинский химический журнал. – 1989. – Т. 55. – № 4. – С. 398–401.
- 20. Greve, A. Phase Diagrams of New Aqueous Phases Systems Composed of Aliphatic, Salts and Water / A. Greve, M.R. Kula // Fluid Phase Equilibria. 1991.
 V. 62. Is. 1 2. P. 53–63.
- Коренман, Я.И. Извлечение фенола из водных сред водорастворимыми спиртами / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Т.А. Кучменко // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т. 64. – № 3. – С. 573–577.
- Коренман, Я.И. Выделение фенола из водно-солевых растворов гидрофильными спиртами и кетонами / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Т.А. Кучменко // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т. 64. – № 6. – С. 1131– 1135.
- Махно, А.Я. Экстракция хелатов изопропанолом из концентрированных солевых растворов / А.Я. Махно, И.А. Шевчук // Украинский химический журнал. – 1992. – Т. 58. – № 7. – С. 559–563.
- 24. Коренман, Я.И. Распределение п-нитрофенола в системах вода сульфат аммония гидрофильный спирт / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, А.В.

Мишина // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1994. – Т. 37. – Вып. 4 – 6. – С. 36–40.

- 25. Коренман, Я.И. Закономерности межфазного распределения полифункциональных фенольных соединений в системах вода – высаливатель – эфиры / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, А.В. Мишина // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 1. – С. 136–140.
- 26. Ермолаева, Т.Н. Закономерности образования экстракционных систем на основе растворителей, смешивающихся с водой / Т.Н. Ермолаева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1998. – Т. 41. – Вып. 2. – С. 131–134.
- 27. Ермолаева, Т.Н. Экстракционные равновесия в системах вода высаливатель – органический растворитель – ароматическое соединение / Т.Н. Ермолаева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1998. – Т. 41. – Вып. 3. – С. 77–80.
- Альбертсон, П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул / П.О. Альбертсон. – М.: Мир, 1974. – 382 с.
- 29. Молочникова, Н.П. Экстракция америция в различных состояниях окисления в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля / Н.П. Молочникова, В.Я. Френкель, Б.Ф. Мясоедов, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков // Радиохимия. 1983. Т. 29. № 1. С. 39–45.
- 30. Курсина, М.М. Взаимная растворимость и фазовые равновесия в системе MgSO₄ – полиэтиленгликоль-1500 – Na₂CO₃ – H₂O при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Известия АН Латвийской ССР. Серия Химия. – 1988. – № 5. – С. 547–551.
- 31. Нифантьева, Т.И. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т. И. Нифантьева, В.М. Шкинев, В. Матоушова, З. Адамцова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2131–2135.
- 32. Нифантьева, Т.И. Экстракция роданидных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль соль вода

/ Т.И. Нифантьева, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1989. – Т. 44. – № 8. – С. 1368–1373.

- 33. Нифантьева, Т.И. Механизм экстракции меди (II) из водных сульфатнороданидных растворов водным раствором полиэтиленгликоля / Т.И. Нифантьева, В.К. Беляева, Н.Г. Гатинская // Журнал неорганической химии. – 1989. – Т. 34. – № 5. – С. 1256–1259.
- 34. Нифантьева, Т.И. Экстракция металлов в двухфазных водных системах полимер – полимер – соль – вода / Т.И. Нифантьева, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. – 1990. – Т. 308. – № 4. – С. 879–881.
- 35. Розен, А.М. Экстракция в системах с двумя несмешивающимися водными фазами на основе полиэтиленгликоля и соли-фазообразователя как пример равновесий с диссоциацией в обеих фазах / А.М. Розен, З.И. Николотова, Н.А. Карташева // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 6. – С. 49–62.
- 36. Шкинев, В.М. Гибридные экстракционно- и мембранноэлектрохимические методы определения элементов с использованием водорастворимых полимеров / В.М. Шкинев, Е.А. Осипова // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 7. – С. 712–713.
- 37. Zhou, X.Y. Polyethyleneglycol as a Novel Solvent for Extraction of Crude polysaccharides from Pericarpium granati / X.Y. Zhou, R.L. Liu, X. Ma, Z.Q. Zhang // Carbohydrate Polymers. – 2014. – V. 101. – P. 886–889.
- 38. Hamta, A. Application of Polyethyleneglycol Based Aqueous Two-phase Systems for Extraction of Heavy Metals / A. Hamta, M.R. Dehghani // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 231. – P. 20–24.
- 39. Штыков, С.Н. Организованные среды мир жидких наносистем / С.Н. Штыков // Природа. – 2009. – № 7. – С. 12–20.
- 40. Watanabe, H. A Non-ionic Surfactant as a New Solvent for Liquid-liquid Extraction of Zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol / H. Watanabe, H. Tanaka
 // Talanta. 1978. V. 25. № 10. P. 585–589.

- 41. Петров, Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция: вчера, сегодня, завтра / Б.И. Петров // Известия Алтайского государственного университета. 2010. № 3 1. С. 184–191.
- 42. Ojeda, C.B. Separation and Preconcentration by a Cloud Point Extraction Procedure for Determination of Ions: Recent Trends and Applications / C.B. Ojeda, F.S. Rojas // Microchimica Acta. 2012. V. 177. № 1–2. P. 1–21.
- 43. Гусев, С.В. Некоторые экстракционные системы с ПАВ: применение и исследование / С.В. Гусев, О.С. Кудряшова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2013. – № 1(9). – С. 29–36.
- 44. Moradi, M. Emulsion-based Liquid-phase Microextraction: a Review / M. Moradi, Y. Yamini, B. Ebrahimpour // Journal of the Iranian Chemical Society. 2014. V. 11. Is. 4. P. 1087–1101.
- 45. Куличенко, С.А. Мицеллярные фазы на основе додецилсульфата натрия для целей концентрирования / С.А. Куличенко, В.А. Дорощук, В.С. Староева // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 8. С. 1263–1268.
- 46. Леснов, А.Е. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами / А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1(13). С. 79–93.
- 47. Зварова, Т.И. Жидкофазная экстракция в системе водный раствор соли водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107–110.
- 48. Чурилина, Е.В. Применение водорастворимых поли-N-виниламидов для извлечения и концентрирования антоцианового красителя из водных сред / Е.В. Чурилина, Г.В. Шаталов, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, В.М. Болотов // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 690 693.
- 49. Шкинев, В.М. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона / В.М. Шкинев, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов, Б.Я. Спиваков // Доклады АН. Серия Химическая. 2013. Т. 448. № 4. С. 427–429.

- 50. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. 2-еизд., стер. СПб.: «Лань», 2004. 336 с.
- 51. Os, N.M. Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants / N.M. van Os, J.R. Haak, L.A.M. Rupert. – Elsevier, 1993. – 608p.
- 52. Гусев, С.В. Влияние температуры и концентрации неорганической соли на фазовое состояние водных систем с ПАВ оксифос Б [Электронный ресурс] / С.В. Гусев // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. Режим доступа: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=7988.
- 53. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода оксифос Б соли алюминия / О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2012. – Вып. 3(7). – С. 108–111.
- 54. Елохов, А.М. Возможность применения поверхностно-активных веществ для экстракции борной кислоты / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 698–700.
- 55. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода оксифос Б неорганический высаливатель / О.С. Кудряшова, Н.Н. Останина, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2013. – № 2(10). – С. 9–15.
- 56. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой. Л.: Химия, 1979. 376с.
- 57. Елохов, А.М. Влияние природы аниона высаливателя на расслаивание в системах соль калия бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия вода / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1491–1496.
- 58. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода сульфаты щелочных металлов или аммония оксифос Б / О.С. Кудряшова, Н.Н. Мохнаткина, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1712–1714.

- 59. Денисова, С.А. Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия / С.А. Денисова, Н.Н. Останина, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 475–478.
- 60. Денисова, С.А. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системе вода – калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, Н.Н. Останина // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1124–1128.
- 61. Заболотных, С.А. Гель-Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах "вода катамин АБ хлорид калия" и "вода оксифос Б сульфат аммония" / С.А. Заболотных, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, Е.Ю. Чухланцева, Н.Н. Останина // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 361–366.
- 62. Клячина, М.Н. Использование систем вода ПАВ неорганический высаливатель для экстракционно-фотометрического определения фенола / М.Н. Клячина, С.А. Денисова, Ю.А. Вандакурова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1(13). С. 69–78.
- 63. Денисова, С.А. Применение расслаивающейся системы вода оксифос Б сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина, К.А. Бортник // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып. 1(17). С. 23–29.
- 64. Денисова, С.А. Экстракция металлов в системе вода калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Н.Н. Останина // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 5. – С. 352–357.
- 65. Денисова, С.А. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель / С.А. Денисова, А.Е. Леснов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 39–48.

- 66. Денисова, С.А. Экстракция ионов металлов в системе вода оксифос Б сульфат аммония в присутствии ацетилацетона / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Е.А. Бочарова, Н.Н. Останина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 3(15). С. 86–93.
- 67. Денисова, С.А. Экстракционные возможности антипирина в расслаивающихся системах вода ПАВ высаливатель / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, А.В. Головкина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7. № 3. С. 322–331.
- 68. Елохов, А.М. Топологическая трансформация фазовых диаграмм псевдотрехкомпонентных систем KBr – оксиэтилированное ПАВ – вода / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 5. – С. 586–591.
- 69. Елохов, А.М. Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 11. – С. 1918–1923.
- 70. Hryniewicka, M. Micellar Extractions with Anionic Surfactant SDS and the Mixture of SDS/OSAS for Determination Lovastatin in River Samples / M. Hryniewicka, B. Starczewska, I. Syperek // Journal of Molecular Liquids. 2013. V. 187. P. 320–325.
- 71. Tagashira, Sh. 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 / Sh. Tagashira, T. Ichimaru, K. Nozaki, Y. Murakami // Solvent Extraction Research and Development. Japan. 2013. V. 20. P. 39–52.
- 72. Старова, В.С. Кислотно-индуцированные мицеллярные фазы додецилсульфата натрия для концентрирования органических субстратов / В.С. Старова, С.А. Куличенко // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 11. – С. 74–78.

- 73. Старова, В.С. Концентрирование белков модифицированными мицеллярными фазами додецилсульфата натрия / В.С. Старова, С.А. Куличенко // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 12. – С. 1244–1249.
- 74. Tuntiwiwattanapun, N. Development and Scale-up of Aqueous Surfactant-Assisted Extraction of Canola Oil for Use as Biodiesel Feedstock / N. Tuntiwiwattanapun, Ch. Tongcumpou, D. Haagenson, D. Wiesenborn // Journal of the American Oil Chemists Society. – 2013. – V. 90. – Is. 7. – P. 1089–1099.
- 75. Доронин, С.Ю. Мицеллярная экстракция поверхностно-активными веществами как способ концентрирования органических соединений / С.Ю. Дорогнин, Р.К. Чернова // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 94–102.
- 76. Nakai, T. The Ion-pair Formation of a Copper (II)-ammine Complexes with an Anionic Surfactant and the Recovery of Copper (II) from Ammonia Medium by the Surfactant-gel Extraction Method / T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, I. Fujiwara, S. Tagashira // Analytical Sciences. – 2004. – V. 20. – P. 235–237.
- 77. Murakami, Y. An X-ray Study of the Surfactant-gel Extraction Method Separation Mechanism and Its Application to Separate Nickel (II) from Copper (II) and as Ammine-complexes Using the Anionic Surfactant SDS / Y. Murakami, A. Kajii, Y. Sasaki, K. Nozaki, I. Fujiwara, S. Tagashira // Solvent Extraction Research and Development. Japan. 2010. V. 17. P. 237–242.
- 78. Nakai, T. The Ion-pair Formation between Dodecylsulfate and Amminecomplexes of Copper(II), Nickel(II), Zinc(II), Palladium (II) and Platinum (II), and the Extraction Behavior of the Ammine-complexes by Using Sodium Dodecylsulfate / T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, S. Tagashira // Talanta. – 2005. – V. 66. – № 1. – P. 45–50.
- 79. Tagashira, S. Surfactant Gel Extraction of Gold (III), Palladium (II), Platinum (II) and Lead (II) as Thiourea-complexes / S. Tagashira, S. Kimoto, K. Nozaki, Y. Murakami // Analytical Sciences. 2009. V. 25. № 5. P. 723–726.
- Леснов, А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода алкилсульфаты или алкилсульфонаты – неорганический высаливатель / А.Е.

Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – № 1. – С. 71–75.

- 81. Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты / Б.И. Петров // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. № 11. С. 2051–2076.
- 82. Kumar, S. Clouding Phenomenon in Ionic Micellar Solutions: Role of the Counterion / S. Kumar, Z.A. Khan, Kabir-ud-Din // Journal of Surfactants and Detergents. – 2004. – V. 7. – № 4. – P. 367–371.
- 83. Nasr, J.J. Determination of Ethopabate Residues in Chicken Muscles, Liver, and Eggs after Aqueous SDS Extraction by Micellar Liquid Chromatography with Fluorescence Detection with Application to Baby Food / J.J. Nasr, S. Shalan, F. Belal // Food Analytical Methods. – 2013. – V. 6. – P. 1522–1528.
- 84. Yousefi, S.M. Selective and Sensitive Speciation Analysis of Cr(VI) and Cr(III) in Water Samples by Fiber Optic-linear Array Detection Spectrophotometry after Ion Pair Based-surfactant Assisted Dispersive Liquid-liquid Microextraction / S.M. Yousefi, F. Shemirani // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 254 255. P. 134–140.
- 85. Dai, C. Investigation on the Phase Behaviors of Aqueous Surfactant Two-phase Systems in a Mixture of N-dodecyl-N-methylpiperidiniumbrmide (C₁₂MDB) and Sodium Dodecylsulfate (SDS) / C. Dai, Y. Liu, S. Wang, M. Du, D. Peng, K. Wang, Z. Yang, M. Zhao // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 468. P. 322–326.
- 86. Khan, Z.A. Thermodynamic Parameters of Anionic Surfactant-Quaternary Phosphonium Bromides Systems at the Cloud Point / Z.A. Khan, H.M. Albishri, A. Ghazali, T. Ahmad // Journal of Surfactants and Detergents. 2013. V. 16. P. 25–31.
- 87. Zhang, J. Extraction of Theanine from Waste Liquid of Tea Polyphenol Production in Aqueous Two-phase Systems with Cationic and Anionic Surfactants / J. Zhang, Y. Wang, Q. Peng // Separation Science and Engineering. Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2013. – V. 21. – Is. 1. – P. 31–36.

- Doan, T. Formulating Middle-Phase Microemulsions Using Mixed Anionic and Cationic Surfactant Systems / T. Doan, E. Acosta, J.F. Scamehorn, D.A. Sabatini // Journal of Surfactants and Detergents. – 2003. – V. 6. – Is. 3. – P. 215–224.
- 89. Sjobom, M.B. Dependence of Alkyl Chain Asymmetry on the Phase Equilibria of Three Catanionic Surfactant Mixtures Containing Dodecyltrimethylammonium Chloride Sodium Alkylcarboxylate Water / M.B. Sjobom, H. Edlund // Langmuir. 2002. V. 18. Is. 22. P. 8309–8317.
- 90. Jiang, R. Aqueous Two-phase System of an Anionic Gemini Surfactant and a Cationic Conventional Surfactant Mixture / R. Jiang, Y.X. Huang, J.X. Zhao, C.C. Huang // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – V. 277. – Is. 2. – P. 114–120.
- 91. Zhang, J. Phase Behavior of Aqueous Two-phase Systems of Cationic and Anionic Surfactants and Their Application to Theanine Extraction / J. Zhang, Y. Wang, Q. Peng // Korean Journal of Chemical Engineering. 2013. V. 30. Is. 6. P. 1284–1288.
- 92. Ahmad, T. Additives as CP Modifiers in an Anionic Micellar Solution / T. Ahmad, S. Kumar, Z.A. Khan, Kabir-ud-Din // Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects. 2007. V. 294. Is. 1 3. P. 130–136.
- 93. He, J. Phase Property, Composition and Temperature-induced Phase inversion of ATPS-C Formed by Aqueous Cationic-anionic Surfactant Mixtures / J. He, S. Zhang, Q. Zheng, Q. Lei, W. Fang // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – V. 436. – P. 193–200.
- 94. Shang, Y. Phase Behavior and Microstructures of the Gemini (12-3-12, 2Br-) SDS H₂O Ternary / Y. Shang, H. Liu, Y. Hua, J.M. Prausnitz // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007. V. 294. Is. 1 3. P. 203–211.
- 95. Елохов, А.М. Фазовые равновесия и экстракция катионов металлов в системах на основе синергетических смесей бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония / А.М. Елохов, Н.В. Богомолов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова,

А.Е. Леснов // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2018. – № 2.
 – С. 206–210.

- 96. Chen, D. Hexafluoroisopropanol-induced Coacervation in Aqueous Mixed Systems of Cationic and Anionic Surfactants for the Extraction of Sulfonamides in Water samples / D. Chen, P. Zhang, Y. Li, Z. Mei, Y. Xiao // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. V. 406. Is. 24. P. 6051–6060.
- 97. Xu, J. Hexafluoroisopropanol-induced Salt-free Catanionic Surfactant Coacervate Extraction Method for Determination of Fluoroquinolones in Milk Samples / J. Xu, X. Li, C. Li, J. Chen, Y. Xiao // Food Chemistry. – 2018. – V. 242. – P. 122–130.
- 98. Seebunrueng, K. Study on the Effect of Chain-length Compatibility of Mixed Anionic-cationic Surfactants on the Cloud-point Extraction of Selected Organophosphorus Pesticides / K. Seebunrueng, Y. Santaladchaiyakit, S. Srijaranai // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2012. – V. 404. – P. 1539–1548.
- 99. Teng, H. Extraction Separation of BSA in Aqueous Two-Phase Systems of Anionic and Cationic Surfactant Mixtures / H. Teng, N. Li, X. Zhu, Y. Chen // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2011. – V. 32. – Is. 6. – P. 828– 833.
- 100. Weschayanwiwat, P. Benzene Removal from Wastewater Using Aqueous Surfactant Two-phase Extraction with Cationic and Anionic Surfactant Mixtures / P. Weschayanwiwat, O. Kunanupa, J.F. Scamehorn // Chemosphere. 2008. V. 72. Is. 7. P. 1043–1048.
- 101. Brown, P. Anionic Surfactant Ionic Liquids with 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Cations: Characterization and Application / P. Brown, C.P. Butts, J. Eastoe, D. Fermin, Is. Grillo, H.-C. Lee, D. Parker, D. Plana, R.M.Richardson // Langmuir. - 2012. – V. 28. – Is. 5. – P. 2502–2509.
- 102. Trujillo-Rodriguez, M.J. Ionic Liquids in Dispersive Liquid-liquid Microextraction / M.J. Trujillo-Rodriguez, P. Rocio-Bautista, V. Pino, A.M. Afonso // Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – V. 51. – P. 87–106.
- 103. Yang, X. Ionic Liquid Anionic Surfactant Based Aqueous Two-phase Extraction for Determination of Antibiotics in Honey by High-performance Liquid Chromatography / X. Yang, S. Zhang, W. Yu, Z. Liu, L. Lei, N. Li, H. Zhang, Y. Yu // Talanta. – 2014. – V. 124. – P. 1–6.
- 104. Gong, A. Surfactant/Ionic Liquid Aqueous Two-phase System Extraction Coupled with Spectrofluorimetry for the Determination of Dutasteride in Pharmaceutical Formulation and Biological Samples / A. Gong, X. Zhua // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – V. 374. – P. 70–78.
- 105. Huang, F. Surfactant-based Ionic Liquids for Extraction of Phenolic Compounds Combined with Rapid Quantification Using Capillary Electrophoresis / F. Huang, P. Berton, C. Lu, N. Siraj, C. Wang, P.K. Magut, I.M. Warner // Electrophoresis. – 2014. – V. 35. – Is. 17. – P. 2463–2469.
- 106. Wu, J. Separation/Analysis Rhodamine B by Anion Surfactant/Ionic Liquid Aqueous Two-Phase Systems Coupled with Ultraviolet Spectrometry / J. Wu, H. Fu, X. Zhu // Detection. – 2014. – V. 2. – № 3. – P. 17–25.
- 107. Wang, X. Study on the Aqueous Two-phase Systems Composed of Surfactant, Ionic Liquid and Water / X. Wang, X. Wei, J. Liu, J. Liu, D. Sun, P. Du, A. Ping // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – V. 347. – P. 1–7.
- 108. Jan, M. Clouding Behavior of Nonionic-cationic and Nonionic-anionic Mixed Surfactant Systems in Presence of Carboxylic Acids and Their Sodium Salts / M. Jan, A.A. Dar, A.A min, N. Rehman, G.M. Rather // Colloid and Polymer Science. – 2007. – V. 285. – Is. 6. – P. 631–640.
- 109. Sharma, K.D. Studies on Mixed Surfactant Systems: Effect of Some Anionic Surfactants on the Cloud Point of Poly(nona-)oxyethylated Nonylphenol / K.D. Sharma, S. Gupta, S.K. Suri, H.S. Randhaw // The Journal of the American Oil Chemists Society. – 1989. – V. 66. – № 7. – P. 1015–1017.
- 110. Yoesting, O.E. Phase Equilibrium in Aqueous Mixtures of Nonionic and Anionic Surfactants above the Cloud Point / O.E. Yoesting, J.F. Scamehorn // Colloid and PolymerScience. – 1986. – V. 264. – Is. 2. – P. 148–158.

- 111. Gandhi, H. Mixed Micelles of Some Metal Dodecyl Sulfates and Triton X-100 in Aqueous Media / H. Gandhi, S. Modi, N. Jain, P. Bahadur // Journal of Surfactants and Detergents. – 2001. – V. 4. – № 4. – P. 359–365.
- 112. Zarei, A.R. Application of Cloud Point Extraction Technique to Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Free Chlorine in Water Samples / A.R. Zarei, M.R. Sovizi // Journal of Analytical Chemistry. – 2011. – V. 66. – № 3. – P. 269–274.
- 113. Filik, H. A Novel Fiber Optic Spectrophotometric Determination of Nitrite Using Safranin O and Cloud Point Extraction / H. Filik, D. Giray, B. Ceylan, R. Apak // Talanta. – 2011. – V. 85. – Is. 4. – P. 1818–1824.
- 114. Santos, V.C. Liquid-liquid Extraction by Mixed Micellar Systems: A New Approach for Clavulanic Acid Recovery from Fermented broth / V.C. Santos, F.A. Hasmann, A. Converti, A. Pessoa // Biochemical Engineering Journal. 2011. V. 56. Is. 1 2. P. 75–83.
- 115. Rim, S.A. Removal of Chromium (III) by Two-aqueous Phases Extraction / S.A. Rim, D.M. Amine, B. Nasr-Eddine, J.P. Canselier // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 167. – Is. 1 – 3. – P. 896–903.
- 116. Ezoddin, M. Application of Mixed-micelle Cloud Point Extraction for Speciation Analysis of Chromium in Water Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry / M. Ezoddin, F. Shemirani, R.Khani // Desalination. – 2010. – V. 262. – Is. 1 – 3. – P. 183–187.
- 117. Gao, N. Mixed Micelle Cloud Point-magnetic Dispersive μ-solid Phase Extraction of Doxazosin and Alfuzosin / N. Gao, H. Wu, Y. Chang, X. Guo, L. Zhang, L. Du, Y. Fu // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 134. P. 10–16.
- 118. Hryniewicka, M. The Usage of Micellar Extraction for Analysis of Fluvastatin in Water and Wastewater Samples / M. Hryniewicka, B. Starczewska // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2015. – V. 106. – P. 129–135.
- 119. Krishna, S.H. Reverse Micellar Extraction for Downstream Processing of Proteins/Enzymes / S.H. Krishna, N.D. Srinivas, K.S. Raghavarao, N.G. Karanth //

History and Trends in Bioprocessing and Biotransformation. – 2002. – V. 75. – P. 119–183.

- 120. Moradia, P. Adsorption and Micellar Phase Properties of Anionic Surfactant in the Presence of Electrolyte and Oil at Different Temperatures / P. Moradia, B. Sohrabia, M. Najafib, V. Khania // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – V. 337. – P. 370–378.
- 121. He, Sh. Extraction and Purification of a Lectin from Small Black Kidneybean (Phaseolus vulgaris) Using a Reversed Micellar System / Sh. He, J. Shi, W. Elfalleh, Y. Ma, S.J. Xue // Process Biochemistry. 2013. V. 48. Is. 4. P. 746–752.
- 122. Storm, S. Reverse Micellar Extraction of Aminoacids and Complex Enzyme Mixtures / S. Storm, D. Aschenbrenner, I. Smirnova // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 123. – P. 23–34.
- 123. Bera, M.B. Application of Reverse Micelle Extraction Process for Amylase Recovery Using Response Surface Methodology / M.B. Bera, P.S. Panesar, R. Panesar, B. Singh // Bioprocess and Biosystems Engineering. – 2008. – V. 31. – Is. 4. – P. 379–384.
- 124. Zhao, X. Study of the Factors Affecting the Extraction of Soybean Protein by Reverse Micelles / X. Zhao, Y. Li, X. He, N. Zhong, Z. Xu, L. Yang // Molecular Biology Reports. – 2010. – V. 37. – P. 669–675.
- 125. Chen, J. Forward and Backward Transport Processes in the AOT/hexane Reversed Micellar Extraction of Soybean Protein / J. Chen, F. Chen, X. Wang, X. Zhao, Q. Ao // Journal of Food Science and Technology. 2014. V. 51. Is. 10. P. 2851–2856.
- 126. Hemavathi, A.B. Reverse Micellar Extraction of β-Galactosidase from Barley (Hordeum vulgare) / A.B. Hemavathi, H. Umesh-Hebbar, K.S. Raghavarao // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2008. V. 151. Is. 2 3. P. 522–531.

- 127. Li, S. Extraction of Tea Polysaccharides (TPS) Using Anionic Reverse Micellar System / S. Li, X. Cao // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 122. – P. 306–314.
- 128. Chen, Yu. Distribution and Structural Behavior of Hemoglobin between the Two Phases in SDS/n-C₅H₁₁OH/H₂O System / Yu. Chen, R. Guo // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – V. 328. – P. 153–157.
- 129. Ebrahimpour, B. Application of Ionic Surfactant as a Carrier and Emulsifier Agent for the Microextraction of Fluoroquinolones / B. Ebrahimpour, Y. Yamini, M. Moradi // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2012. – V. 66. – P. 264–270.
- 130. Rey, J. Synergistic Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid Medium Using a Mixture of Surfactant AOT and DEHCNPB / J. Rey, S. Atak, S. Dourdain, G. Arrachart, L. Berthon, S. Pellet-Rostaing // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2017. – V. 35. – Is. 5. – P. 321–331.
- 131. Ruiz, F.J. Potential of Coacervation Processes for the Extraction of Amphiphiles (Linear alkylbenzenesulphonates) from Sewage Sludge Samples Prior to Liquid Chromatography / F.J. Ruiz, S. Rubio, D. Perez-Bendito // Journal of Chromatography A. – 2004. – V. 1030. – Is. 1 – 2. – P. 109–115.
- 132. Charboneau, J. The Clouding of an Anionic Surfactant in Acid Solution: Mechanistic and Analytical Implications / J. Charboneau, R. Wandruszka // Journal of Surfactant and Detergents. 2010. V. 13. Is. 3. P. 281–286.
- 133. Горячева, И.Ю. Экстракционное концентрирование анионными поверхностно-активными веществами в кислой среде / И.Ю. Горячева, А.С. Логинов, Т.Н. Лаврова, М.А. Попов // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 5. – С. 459–464.
- 134. Sicilia, D. Anionic Surfactants in Acid Media: a New Cloud Point Extraction Approach for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples / D. Sicilia, S. Rubio, D. Perez-Bendito, N. Maniasso, E.A.G. Zagatto // Analytica Chimica Acta. – 1999. – V. 392. – Is. 1. – P. 29–38.

- 135. Jia, G. Determination of Etofenprox in Environmental Samples by HPLC after Anionic Surfactant Micelle-mediated Extraction (Coacervation Extraction) / G. Jia, C. Bi, Q. Wang, J. Qiu, W. Zhou, Z. Zhou // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2006. – V. 384. – Is. 6. – P. 1423–1427.
- 136. Jia, G. Determination of Carbaryl and Its Metabolite 1-naphthol in Water Samples by Fluorescence Spectrophotometer after Anionic Surfactant Micellemediated Extraction with Sodium Dodecylsulfate / G. Jia, L. Li, J. Qiu, X. Wang, W. Zhu, Y. Sun, Z. Zhou. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – V. 67. – Is. 2. – P. 460–464.
- 137. Santalad, A. Acid-induced Cloud-Point Extraction Coupled to Spectrophotometry for the Determination of Carbaryl Residues in Waters and Vegetables / A. Santalad, S. Srijaranai, R. Burakham, T. Sakai, R.L. Deming // Microchemical Journal. – 2008. – V. 90. – Is. 1. – P. 50–55.
- 138. Алкилбензолсульфокислота [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://rushimtrade.ru/ru/7/alkilbenzolsulfokislota/.
- 139. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1979. – 480 с.
- 140. Петров, Б.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Органические реагенты в аналитической химии: Межвузовский сборник научных трудов. – 1985. – С. 3–35.
- 141. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Ученые записки Пермского университета № 324. Пермь, 1974. 255 с.
- 142. Бишоп, Э. Индикаторы. / Э. Бишоп; перевод с англ. И.В. Матвеевой. М.: Мир, 1976. – 2 т.
- 143. Бургер, К. Органические реагенты в неорганическом анализе / К. Бургер. –
 М.: Мир, 1975. 273 с.
- 144. Джилкрист, Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрис М.: Мир, 1996. – 464 с., ил.

- 145. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский. М.: Наука, 1972. 616 с.
- 146. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, П. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- 147. Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. –
 М.: Мир, 1979. 376 с.
- 148. Мазунин, С.А. Основы физико-химического анализа: учебное пособие. Ч.1
 / С.А. Мазунин, Г.С. Посягин. Пермь: ПГУ, 1999. 143 с.
- 149. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. М.: Наука, 1976. 504 с.
- 150. Кистанова, Н.С. О методах исследования фазовых равновесий в водносолевых системах в изотермических условиях / Н.С. Кистанова, С.А. Мазунин // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2013. – Вып. 2(10). – С. 86–95.
- 151. Мерцлин, Р.В. Приложение метода сечений к определению равновесий в трехкомпонентных системах с твердыми фазами / Р.В. Мерцлин, И.Л. Крупаткин // Журнал общей химии. – 1940. – Т. 22. – Вып. 10. – С. 1999–2004.
- 152. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. Саратов: Саратовский университет, 1969. 122 с.
- 153. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинкин – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
- 154. Шлефер, Г.Л. Комплексообразование в растворах / Г.Л. Шлефер. М.: Химия, 1964. – 380 с.
- 155. Дегтев, М.И. Экстракция в аналитической химии: учебное пособие по спецкурсу / М.И. Дегтев. 2-еизд., перераб. Пермь: ПГУ, 2007. 135 с.
- 156. Леснов, А.Е. Применение расслаивающихся систем вода поверхностноактивное вещество – высаливатель для целей экстракции / А.Е. Леснов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.В. Чепкасова, Е.Ю. Катаева, Н.Н. Мох-

наткина // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1379– 1382.

- 157. Шевелёва, А.Д. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования диантипирилметана с неорганическими кислотами / А.Д. Шевелёва // Ученые записки Молотовского университета. – 1955. – Т. 9. – № 4. – С. 133–141.
- 158. Берлинский, И.В. Определение термодинамических характеристик ионной флотации Ce(III), Eu(III), Sm(III) из водных растворов / И.В. Берлинский, О.Л. Лобачева, Д.С. Луцкий // Естественные и технические науки. – 2018. – № 4 (118). – С. 14–18.
- 159. Сумина, Е.Г. Тонкослойная хроматография флавоноидов на силикагеле в модифицированных мицеллярных подвижных фазах на основе додецил-сульфата натрия / Е.Г. Сумина, С.Н. Штыков, О.Н. Сорокина, А.В. Петракова, В.З. Угланова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. –С. 52–64.
- 160. Колобова, Е.А. On-line концентрирование биогенных аминов методом капиллярного электрофореза с использованием синтезированных ковалентных покрытий на основе ионных жидкостей / Е.А. Колобова, Л.А. Карцова, Е.А. Бессонова, А.В. Кравченко // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 57–64.
- 161. Макарова, Н.М. Потенциометрические сенсоры на основе новых активных компонентов при мультисенсорном определении гомологов анионных поверхностно-активных веществ / Н.М. Макарова, Е.Г. Кулапина// Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 4. – С. 369 – 377.
- 162. Живописцев, В.П. О возможности концентрирования и разделения элементов с использованием трехфазных экстракционных систем / В.П. Живописцев, И.Н. Поносов, Е.Л. Селезнева // Журнал аналитической химии. – 1963. – Т. 18.– № 12. – С. 1432–1435.
- 163. Живописцев, В.П. К вопросу об образовании трехфазных систем при экстракции элементов диантипирилметаном / В.П. Живописцев, Н.И. Моча-

лов, Б.И. Петров, Т.П. Яковлева / Химия процессов экстракции. – М.: Наука, 1972. – С. 194–197.

- 164. Anderegg, G. Pyridinderivate als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α,α'-Dipyridyl / G. Anderegg // Helvetica Chimica Acta. 1963. V. 46. № 6. P. 2397–2410.
- 165. Гурбанов, А.Н. Изучение комплексообразования и экстракции смешанных фенантролин-1-окси-2-нафтойных комплексов кобальта, никеля и железа (II) / А.Н. Гурбанов, Ф.И. Салахова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 12. – С. 33–35.
- 166. Пршибил, Р.К. Комплексоны в химическом анализе / Р.К. Пршибил. М.: Иностранная литература, 1960. – 580 с.
- 167. Заболотных, С.А. Изучение водных расслаивающихся систем на основе сульфонола / С.А. Заболотных, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 1(13). – С. 50–57.
- 168. Заболотных, С.А. Экстракция ионов металлов диантипирилалканами в системах вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) – неорганическая кислота/ С.А. Заболотных, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2016. – Вып. 1(21). – С. 7–15.
- 169. Заболотных, С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода сульфонол HCl (H₂SO₄) и вода додецилсульфат натрия HCl (H₂SO₄) / С.А. Заболотных, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1458–1464.
- 170. Заболотных, С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты / С.А. Заболотных, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вода: Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
- 171. Заболотных, С.А. Экстракция ионов металлов в расслаивающихся системах вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) – H₂SO₄ – NH₄Cl – диантипирилалкан / С.А. Заболотных, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 2. – С. 36–41.

- 172. Заболотных, С.А. Экстракция ионов Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) и Fe(II) с 1,10-фенантролином в системах на основе сульфонола или додецилсульфата натрия / С.А. Заболотных, А.Е. Леснов С.А. Денисова// Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2018. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 29–38.
- 173. Заболотных, С.А. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 1,2,3-бензотриазолом в системе вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводородная кислота / С.А. Заболотных, С.А. Денисова, К.О. Манылова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2018. – Т. 8. – Вып. 3 – С. 292–299.
- 174. Заболотных, С.А. Система вода додецилсульфат натрия серная кислота для экстракционно-фотометрического определения никеля с 1,10фенантролином / С.А. Заболотных, С.А. Денисова, К.О. Гилева // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2018. – Т. 8. – Вып. 4. – С. 420– 426.
- 175. Заболотных, С.А. Сравнение экстракционных возможностей систем на основе сульфонола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты
 / С.А. Заболотных, К.О. Гилева, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 516–522.
- 176. Заболотных, С.А. Экстракция ионов Pd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) и Zn(II) 1,2,3-бензотриазолом в системах на основе анионных ПАВ / С.А. Заболотных, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, К.О. Гилева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – Вып. 7. – С. 38–44.
- 177. Яковлева, Т. П. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе вода антипирин монохлоруксусная кислота монохлорацетат натрия при 20°С / Т.П. Яковлева, Б.И. Петров, Н.Ю. Афанасьева, А.Е. Леснов, С.И. Рогожников // Журнал общей химии. 1995. Т. 65. № 2. С. 177–179.
- 178. Денисова, С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода диантипирилбутан – нафталин-2-сульфокислота / С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – Вып. 1(1). – С. 66–70.

- 179. Дегтев, М.И. Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан органическая кислота хлороводородная кислота вода / М.И. Дегтев, О.Н. Попова, А.А. Юминова // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 7–8.– С. 1239–1242.
- 180. Петров, Б.И. Экстракция скандия, циркония, тория из нафталинсульфонатных растворов диантипирилметаном / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, А.Е. Леснов, Г.Ю. Афендикова // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29. – № 1. – С. 250–252.
- 181. Попова, О.Н. Экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин сульфосалициловая кислота хлороводородная кислота вода / О.Н. Попова, М.И. Дегтева, С.И. Рогожников // Вода: химия и экология. 2012. № 11(53). С. 85–90.
- 182. Дегтев, М.И. Расслаивающаяся система антипирин сульфосалициловая кислота вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) / М.И. Дегтев, А.А. Юминова, Е.Н. Аликина // Вода: химия и эколо-гия. 2014. № 1 (66). С. 86 91.
- 183. Дегтев, М.И. Расслаивающаяся система с диантипирилалканами и бензойной кислотой для экстракции макро- и микроколичеств марганца (II) и меди (I, II) / М.И. Дегтев, С.В. Чегодаева, Е.Н. Аликина // Вода: химия и экология. – 2015 – № 5(83). –С. 57–64.
- 184. Темерев, С.В. Групповое концентрирование ионов из кислых водных растворов легкоплавкимим экстрагентом / С.В. Темерев, Б.И. Петров, Ю.П. Савакова // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 8. –С. 727– 732.
- 185. Петров, Б.И. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода – антипирин – нафталин-2-сульфокислота / Б.И. Петров, С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Г.Е. Шестакова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – № 1. – С. 21–23.
- 186. Заболотных, С.А. Использование расслаивающейся системы вода антипирин – алкилбензолсульфокислота для экстракции ионов металлов / С.А.

Заболотных, В.О. Желнина, С.А. Денисова, А.М. Елохов, А.Е. Леснов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т. 10. – № 4. – С. 536–544.

187. Заболотных, С.А. Расслаивающаяся система вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3-бензотриазол / С.А. Заболотных // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2019. – Т. 9. – Вып. 3. – С. 302–309.