

На правах рукописи

Чухланцева Елена Юрьевна

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ  
ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

Научный руководитель доктор химических наук Леснов Андрей Евгеньевич

Официальные оппоненты:

Мазунин Сергей Александрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Пермский государственный национальный исследовательский университет", заведующий кафедрой неорганической химии;

Скрипченко Сергей Юрьевич, кандидат технических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», старший научный сотрудник кафедры редких металлов и наноматериалов.

Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул.

Защита состоится «06» октября 2016 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51, зал диссертационных советов, ауд. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=256270>

Автореферат разослан «    » июня 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность**

Жидкостная экстракция основана на переводе одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу. Она применяется в анализе органических и неорганических веществ, в гидрометаллургии, в фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности. Экстракционный процесс отличается достаточной быстротой, простотой техники оформления, легко поддается автоматизации. Наибольшее распространение получили экстракционные системы, в которых исчерпываемая фаза представляет собой водный раствор, а извлекающая фаза – органическую жидкость. Расслаивание в данных системах происходит за счет ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Однако этим системам присущи и недостатки, такие как необходимость применения органических растворителей – пожароопасных и токсичных веществ. Для повышения безопасности экстракционных процессов можно предложить использование процесса гелеобразования в водных растворах. Можно выделить два процесса гелеобразования в водных растворах – мицеллярную экстракцию, основанную на выделении мицелл ПАВ в самостоятельную фазу при нагревании выше температуры точки помутнения, и гель-экстракцию с применением ПАВ, где не смешивающийся с водой гель образуется в процессе высаливания при введении в систему неорганических солей или кислот. Способностью расслаиваться на две жидкие фазы обладают водные растворы ПАВ всех типов. В гель-экстракции нашли применение неионогенные ПАВ – синтанолы, синтамыды; анионогенные – оксифос Б, додецилсульфат натрия; катионогенные – алкилпиридиний хлорид и ряд других.

Катамин АБ (алкил (C<sub>10-18</sub>)-диметилбензиламмоний хлорид) относится к катионогенным ПАВ (КПАВ). Его аналоги – четвертичные аммониевые соли широко используются в экстракции. Исходя из этого, представляло интерес выяснить как поведут себя водные растворы катамина АБ при введении в них различных неорганических солей и кислот, а также оценить экстракционные свойства полученных расслаивающихся систем.

### **Степень разработанности темы**

В процессах гель-экстракции поверхностно-активными веществами используются промышленно выпускаемые ПАВ различной природы, например, неионогенный ПАВ синтаמיד-5 и анионогенный ПАВ оксифос Б. Нами предлагается использование промышленно выпускаемого катионогенного ПАВ катамина АБ, ранее не используемого в процессах экстракции.

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 № 07-03-96013-р\_Урал\_а, грант № 12-03-00222-а и грант № 14-03-96006-р\_Урал\_а.

### **Цель работы**

Исследование возможности применения промышленно выпускаемого катионогенного ПАВ – катамина АБ для экстракционного разделения и концентрирования ионов металлов, в том числе в присутствии дополнительных органических реагентов – комплексообразователей.

### **Задачи исследования**

1. Изучить фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель. Определить концентрационные интервалы существования области расслаивания и ее устойчивость к действию кислотности среды. Выявить влияние природы высаливателя на процессы расслаивания систем.
2. Исследовать процессы извлечения ионов металлов, органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с металлами в системах на основе катамина АБ.
3. Выяснить возможность фотометрического определения ионов металлов в полученных экстрактах.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые предложено использование расслаивающихся систем вода – катамин АБ – высаливатель в целях экстракции.
2. Впервые исследованы фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель при 25°C. Определены концентрационные интервалы существования области расслаивания и изучено влияние кислотности среды на сохранение расслаивания.
3. Изучена экстракция ряда ионов металлов в системах вода – катамин АБ – NaCl или KCl и вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в зависимости от концентрации неорганических кислот.
4. Изучена экстракция некоторых фотометрических реагентов и их комплексов с металлами в системах вода – катамин АБ – NaCl и вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработан способ извлечения и концентрирования ионов таллия (III) из водных растворов с использованием катамина АБ. Новизна проведенных исследований подтверждена патентом РФ № 24133563.
2. Показана целесообразность введения дополнительных анионов комплексообразователей, таких как тиоцианат ионы, для расширения перечня экстрагируемых ионов и увеличения степени их извлечения – введение в

- систему вода – катамин АБ – NaCl тиоционат ионов позволяет количественно экстрагировать цинк, медь (II), кобальт (II), железо (III).
3. Установлено, что в системе вода – катамин АБ – NaCl или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с коэффициентом распределения более 100 в фазу ПАВ извлекаются нитрозо-*R*-соль, пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), родамин 6G, алюминон, арсеназо I, хромазуrol S, ализаринкомплексон, пиридилазонафтол (ПАН).
  4. Показана возможность применения водорастворимых красителей для экстракционно-фотометрического определения ионов металлов в системах вода – катамин АБ – NaCl и вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Изучены закономерности экстракции микроколичеств ионов галлия в присутствии ПКФ, меди (II) в присутствии ПАН, кадмия в присутствии сульфарсазена, свинца (II) в присутствии пирогаллового красного (ПК).
  5. Результаты по растворимости в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель могут служить в качестве справочных данных.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Изучение экстракционных равновесий в расслаивающихся системах вода – катамин АБ – высаливатель базируется на результатах физико-химического анализа изотерм растворимости. В работе также использованы традиционные методы изучения межфазного распределения ионов металлов в процессах экстракции, установления состава комплексов и их оптических характеристик.

### **Степень достоверности результатов**

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

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Изотермы растворимости тройных систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель при 25°C. Интервал кислотности существования области расслаивания. Оптимальные соотношения компонентов для экстракции ионов металлов в изученных системах.
2. Закономерности распределения ионов металлов в системах с KCl, NaCl или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в присутствии хлороводородной и серной кислот.
3. Результаты изучения распределения макро- и микроколичеств ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NaCl (KCl) –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии хлороводородной и серной кислот.
4. Закономерности распределения органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с металлами в системе вода – катамин АБ – неорганический высаливатель.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на 2-ом международном форуме молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки», Самара, 2006; XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2007; XI краевой научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Пермь, 2009; «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования», Курск, 2009; II и III международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, ИТХ, 2010, 2012; XX Российской молодежной научной конференции, Екатеринбург, 2010.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации отражено в 16 работах. Список публикаций включает 7 статей, из них 3 в рекомендованных ВАК изданиях, 1 патент на изобретение и тезисы 9 докладов.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации 170 страниц машинописного текста. Работа включает 88 рисунков и 42 таблицы. Библиография содержит 160 наименований работ.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении рассматривается актуальность проблемы и формулируются основные цели данного исследования.

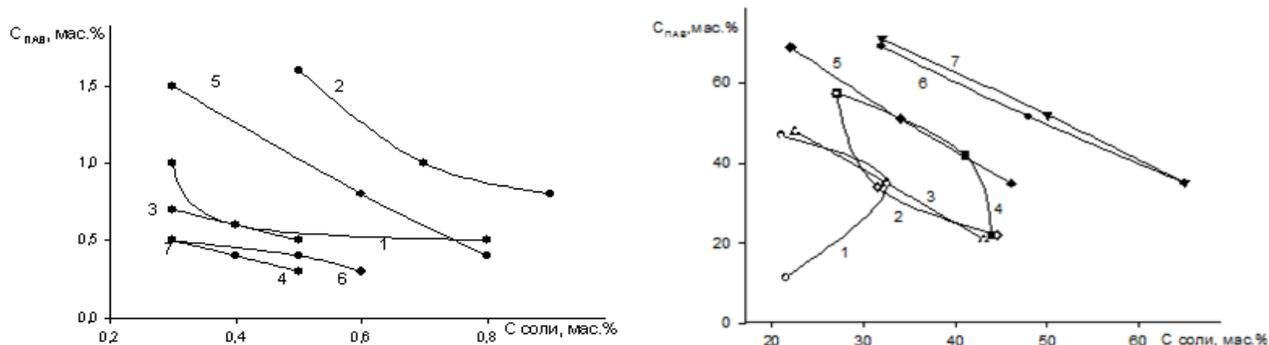
В первой главе представлен обзор литературы, в котором описываются закономерности фазовых равновесий и распределение ионов металлов в системах, содержащих ПЭГ или промышленно выпускаемых ПАВ. Рассмотрено использование ПАВ в экстракционно-фотометрических методах анализа.

Во второй главе описаны использованные в работе реактивы и приборы, а также методики исследования. Использовали промышленно выпускаемый катамин АБ, 50% водный раствор –  $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$ , где  $n = 10-18$ . В качестве примесей содержит до 0,5% третичных аминов и до 1,7% солей третичных аминов (ТУ 9392-003-48482528-99).

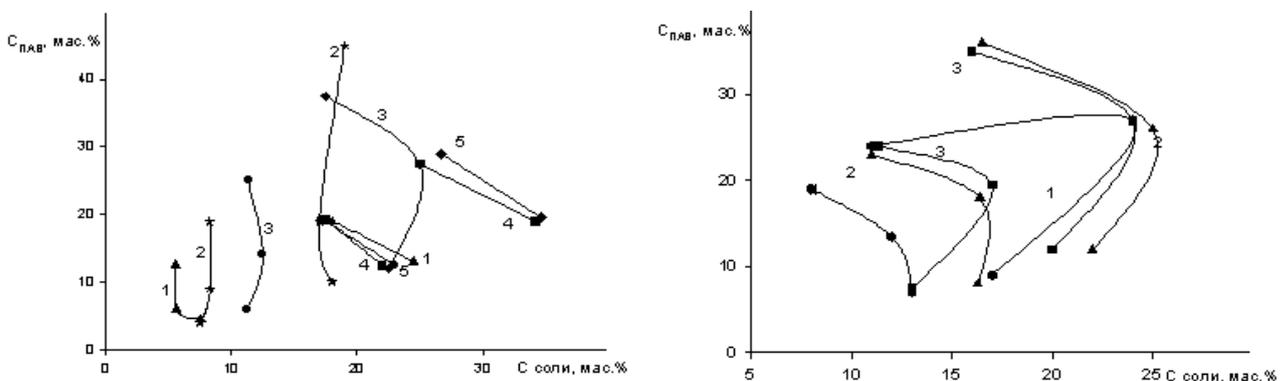
В третьей главе изучены фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – высаливатель при 25°C.

С целью расширения ассортимента экстракционных систем проведен поиск компонентов для расслаивающихся систем вода – ПАВ – высаливатель методом изотермического титрования. Расслаивание для систем с катамином АБ на две жидкие фазы происходит при введении различных неорганических солей и азотной кислоты. Перечень изученных солей представлен на рис. 1а-е. Во всех случаях жидкая фаза ПАВ находится над водной фазой. Лучшими

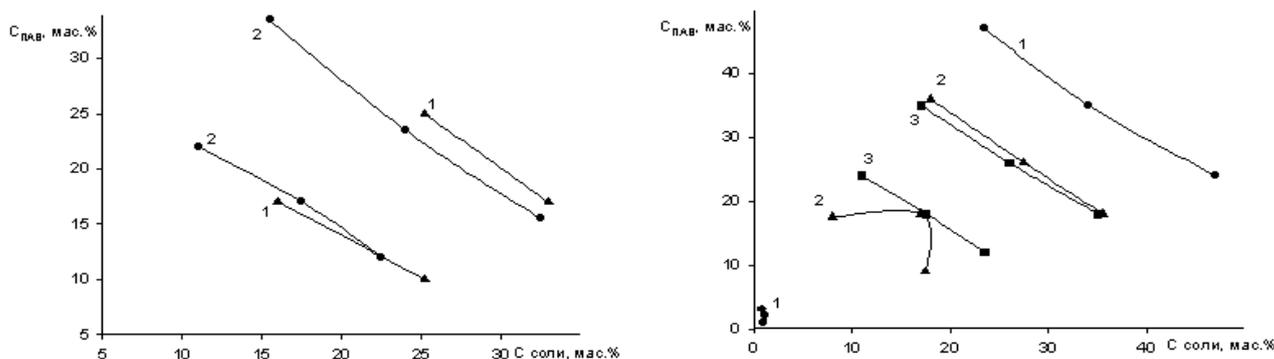
высаливателями для водных растворов катамина АБ являются нитраты (рис. 1а-б). Площадь области расслаивания на изотерме растворимости системы возрастает в ряду  $\text{KNO}_3 < \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 < \text{NaNO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3 < \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 < \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} < \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Несомненным достоинством нитратных систем является то, что область расслаивания очень близко подходит к вершине воды – концентрация воды в расслаивающихся смесях достигает 99 мас.%.



а) верхняя граница  
б) нижняя граница  
а-б) 1- $\text{KNO}_3$ , 2- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 3- $\text{NaNO}_3$ , 4- $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 6- $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 7-  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



в) 1- $\text{NaCl}$ , 2- $\text{KCl}$ , 3- $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 4- $\text{CaCl}_2$ , 5- $\text{LiCl}$   
г) 1- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2- $\text{KHCO}_3$ , 3- $\text{K}_2\text{CO}_3$



д) 1- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
е) 1- $\text{NaBr}$ , 2- $\text{NH}_4\text{F}$ , 3- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Рис. 1. Границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ – соли металла

В системах с хлоридами области расслаивания значительно уже и дальше расположены от водной вершины треугольника состава, концентрация воды в расслаивающихся смесях не превышает 90 мас.% (рис. 1в). Исходя из величины области расслаивания, соли можно расположить в ряд  $\text{CaCl}_2 > \text{LiCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ .

Помимо упомянутых солей расслаивание водных растворов ПАВ наблюдалось в присутствии карбонатов (рис. 1г). В данных системах верхний слой представляет собой мутную, гелеобразную фазу. Границы расслаивания в системах с сульфатами, с фторидом аммония, гидрофосфатом аммония довольно узкие, а концентрация воды в расслаивающихся смесях ниже, чем в нитратных и хлоридных системах (рис. 1д). В системе с бромидом натрия расслаивание сохраняется в широком интервале концентраций (рис. 1е).

Более подробно фазовые равновесия изучены в системах с хлоридами и нитратами, а также азотной кислотой. Границы области расслаивания определены методом сечений.

### СИСТЕМЫ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ

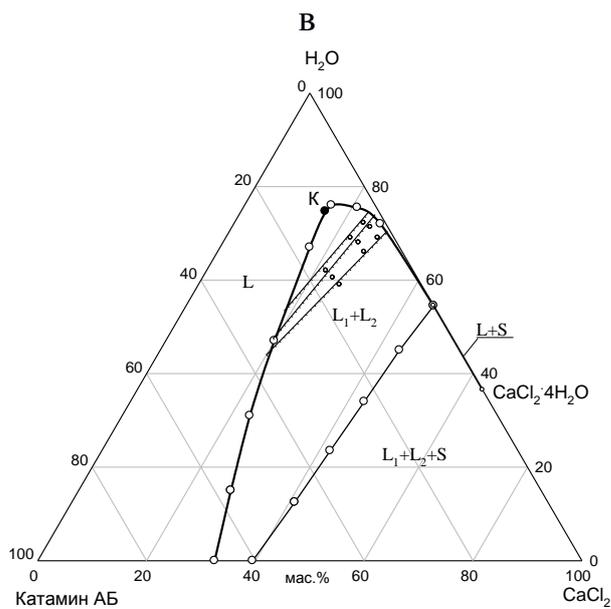
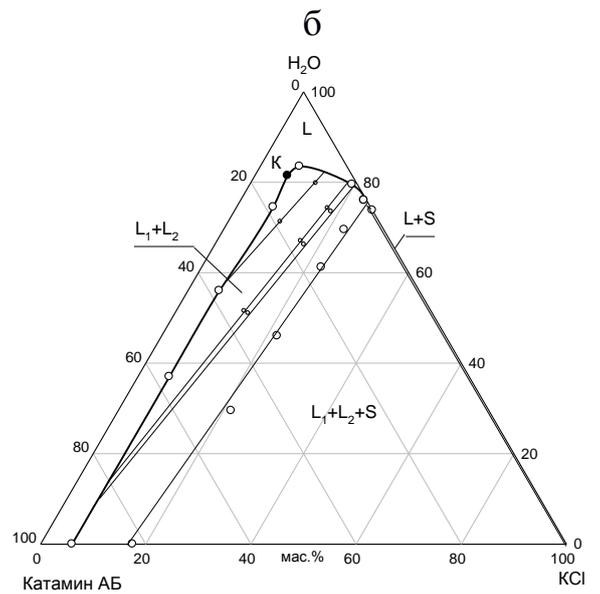
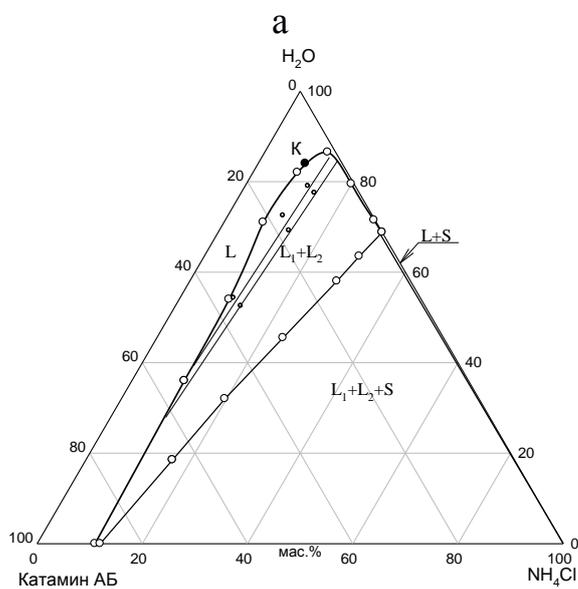
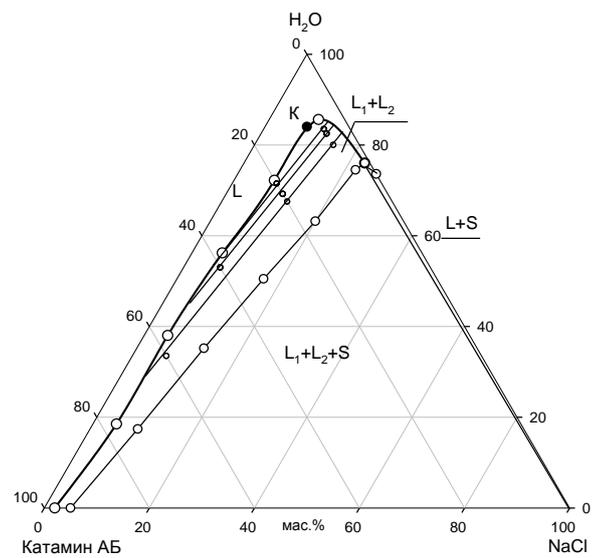
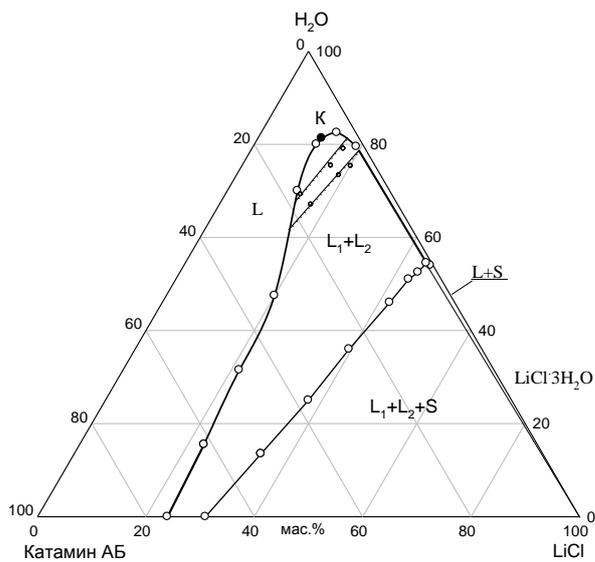
Изучена растворимость в трехкомпонентных системах вода – катамин АБ – LiCl (NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KCl, CaCl<sub>2</sub>) при 25°C (рис. 2а-д). Фактически данные системы являются условно трехкомпонентными, так как используемые ПАВ не индивидуальные вещества, а смеси гомологов, и имеют в своем составе технологические примеси.

Полученные диаграммы растворимости имеют одинаковую топологию. Исследования показали, что область расслаивания располагается на треугольниках состава систем в виде полосы вдоль стороны катамин АБ – вода. Содержание воды в расслаивающихся смесях доходит до 90 мас.%. Обе фазы в области расслаивания представляют собой прозрачные подвижные жидкости. Фаза ПАВ имеет слабое желтоватое окрашивание, связанное с окраской самого катамина АБ. Самая узкая область расслаивания существует в системе с NaCl (площадь расслаивания 12,3% с учетом того, что вершине ПАВ отвечает 50% раствор катамина АБ). В системах с KCl и NH<sub>4</sub>Cl области расслаивания несколько шире (21,6% и 20,6% соответственно), кроме того, в данных системах можно получить разбавленные расслаивающиеся смеси с содержанием воды 90 мас.%, менее разбавленные растворы получаются для систем, содержащих LiCl и CaCl<sub>2</sub> (площади расслаивания 26,5% и 27,4% соответственно). По высаливающей способности использованные хлориды можно расположить в ряд по убыванию величины области расслаивания: CaCl<sub>2</sub> > LiCl > NH<sub>4</sub>Cl > KCl > NaCl.

### СИСТЕМЫ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТЫ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АЗОТНАЯ КИСЛОТА

На рис. 3, 4 представлены изотермы растворимости систем вода – катамин АБ – нитраты металлов или азотная кислота. Полученные диаграммы растворимости имеют одинаковую топологию.

По минимальной концентрации высаливателя для получения расслаивающейся системы нитраты можно расположить в ряд: NaNO<sub>3</sub> < Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O < NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> < LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.



Д

Рис. 2. Изотерма растворимости систем вода – катамин АБ – LiCl (а), NaCl (б), NH<sub>4</sub>Cl (в), KCl (г) или CaCl<sub>2</sub> (д) при 25<sup>0</sup>С. Фазовые области: L – гомогенных растворов; L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub> – существования двух жидких фаз; L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+S – монотектического равновесия; L+S – кристаллизации соли

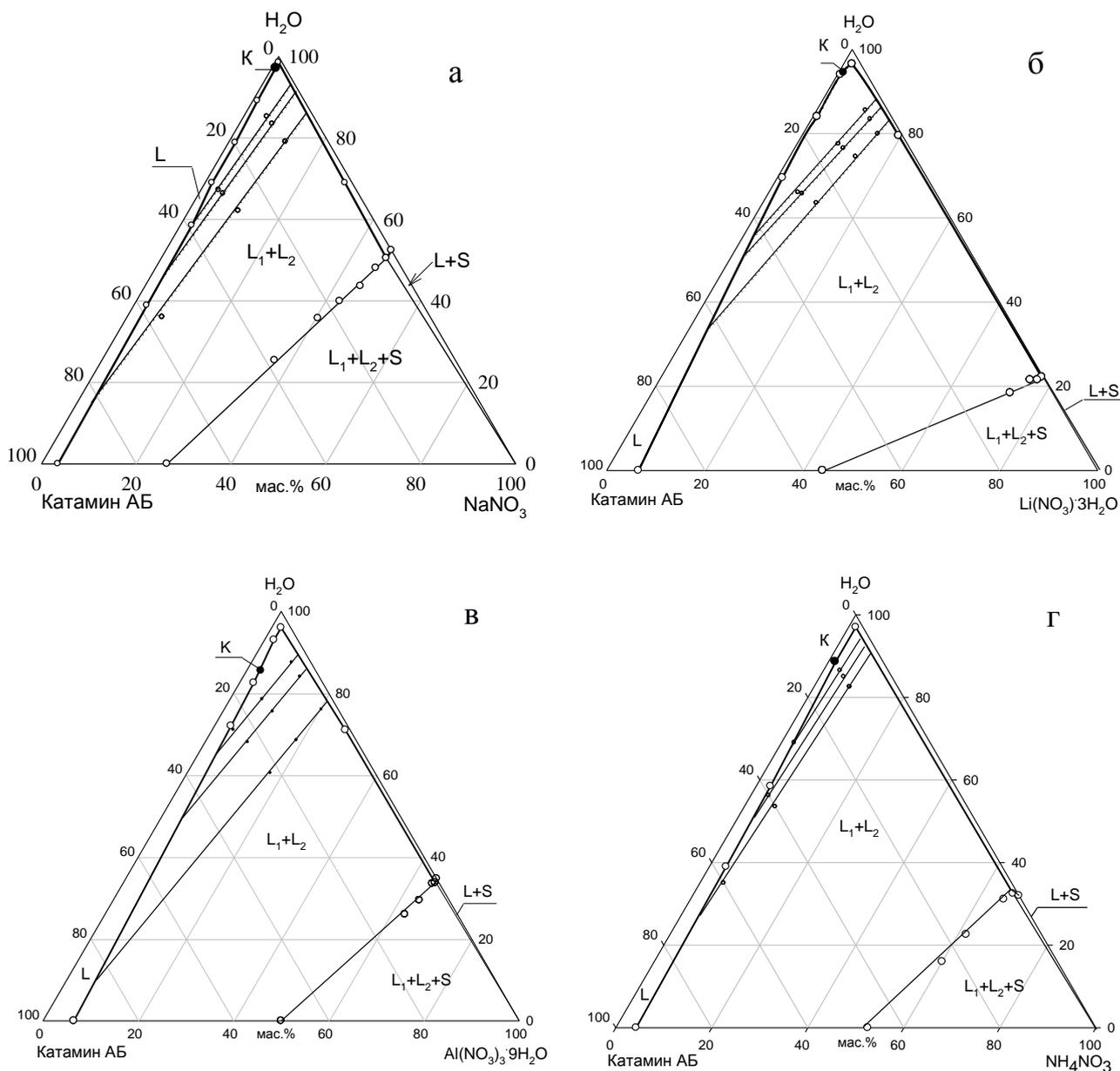


Рис. 3. Изотермы растворимости систем: а – вода – катамин АБ – NaNO<sub>3</sub>, б – LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, в – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, г – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Фазовые области: L – гомогенная; L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub> – двухфазного жидкого равновесия; L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+S – монотектического равновесия; L+S – кристаллизации соли

Сравнение полученных диаграмм растворимости позволит выбрать систему с оптимальными параметрами для проведения экстракции. Система для изучения экстракции должна отвечать следующим требованиям:

1. Минимальное содержание ПАВ и соли.
2. Возможность значительного изменения концентрации воды при сохранении расслаивания;
3. Возможность приготовления разбавленных систем;
4. Достаточное количество фазы ПАВ (соотношение фазы ПАВ и водной фазы приблизительно 1:5);
5. Возможность изменения соотношения реагентов в широком интервале.

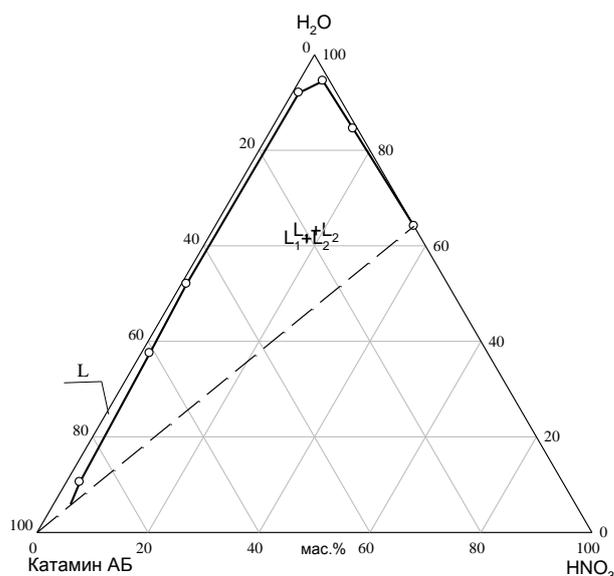


Рис. 4. Часть контура изотермы растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{HNO}_3$ . Фазовые области: L – гомогенная;  $L_1+L_2$  – расслаивания.

Таблица 1

Характеристика области расслаивания систем  
вода – катамин АБ – высаливатель

Система	$m_{\text{ПАВ}}$ , г	$m_{\text{соли}}$ , г	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	$\text{pH}_{\text{равн.}}$	$C_{\text{min}}$ , %	$S_{\text{рас.}}$ , %	Растворимость соли, мас. %	Интервал кислотности существования области расслаивания
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{NaCl}$	1,25	2,5	1,0	3,31	10,9	12,3	26,44	от 2,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{HCl}$ ) до 2,85 М $\text{NH}_4\text{OH}$ , до > 4,67 М $\text{NaOH}$
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{KCl}$	1,5	1,3	3,0	6,0	9,4	21,6	26,2	от 3,5 М $\text{HCl}$ (3,0 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), до 4,0 М $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,47 М $\text{NaOH}$
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{LiCl}$	-	-	-	-	13,6	26,5	45,85	-
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{CaCl}_2$	-	-	-	-	17,5	27,4	45,3	-
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{NH}_4\text{Cl}$	1,5	1,4	2,0	5,0	12,8	20,6	28,2	от 2,8 М $\text{HCl}$ (1,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до 0,47М $\text{NaOH}$
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,9	1,0	1,0	5,6	1,5	76,3	67,9	от 8 М $\text{HCl}$ , 11,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ до 7,9 М $\text{NaOH}$ , 4,5 М $\text{NH}_4\text{OH}$
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{HNO}_3$	-	-	-	-	5,3	32,5	-	-
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1,0	81,2	80,5	-
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1,5	73,3	65,3	-
$\text{H}_2\text{O}$ -катамин АБ- $\text{NaNO}_3$	-	-	-	-	1,5	57,7	47,8	-

При сравнении области расслаивания систем по параметрам, представленным в табл. 1, установили, что максимальной площадью области расслаивания, равной 81,2 %, обладает система вода – катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  площадь области расслаивания составляет 76,3%, система устойчива в широком интервале кислотности. Области расслаивания в системах с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{KCl}$  составляют 20,6

и 21,6% и находятся в интервале от 2,8 М HCl (1,4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) до 0,47 М NaOH и от 3,5 М HCl (3,0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) до 4,0 М NH<sub>4</sub>OH (0,47 М NaOH) соответственно. Для систем с NaCl область расщепления составляет 12,3% интервал кислотности несколько шире, чем в системе с NH<sub>4</sub>Cl и KCl, и составляет от 2,4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (HCl) до 2,85 М NH<sub>4</sub>OH, до > 4,67 М NaOH.

В главе 4 описываются распределения ионов металлов в системах вода – катамин АБ – высаливатель и экстракционные свойства расщепляющихся систем на основе катамина АБ.

Поскольку катамин АБ имеет катионоактивный характер, следовало предположить возможность экстракции в данных системах по анионообменному механизму металлов, способных к образованию ацидокомплексов. С целью оценки экстракционных возможностей систем вода – катамин АБ – NaCl (KCl) или NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> было изучено распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в зависимости от концентраций неорганических кислот.

В данных системах в отсутствие кислоты экстракция ионов металлов незначительная. Как видно из рис. 5, введение H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl приводит к увеличению экстракции большинства элементов в системах с NaCl. Наибольший интерес в этих системах представляет извлечение Tl(III). Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0,5 М концентрации кислоты. Увеличение концентрации кислоты более 2 М невозможно, так как происходит исчезновение гетерофазности данных систем. В системе с KCl получены аналогичные результаты.

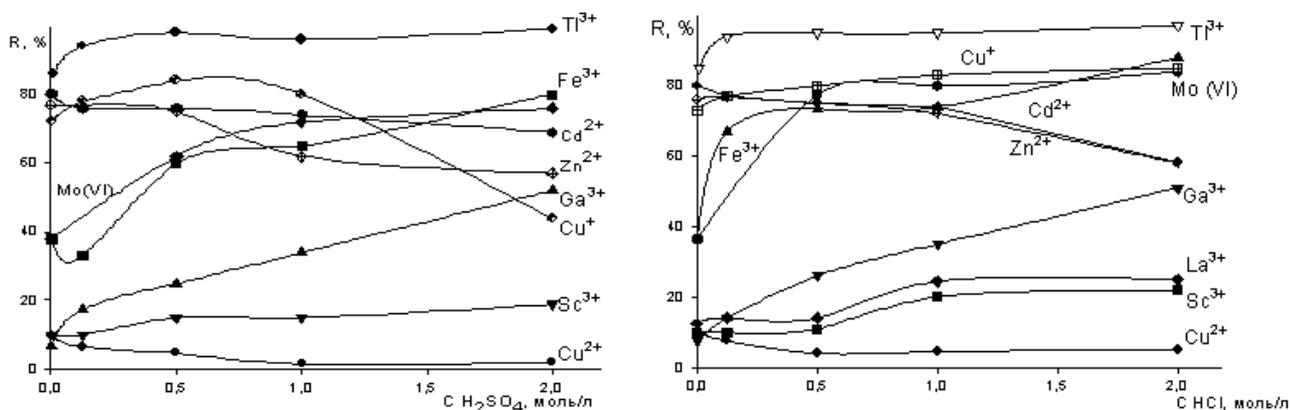
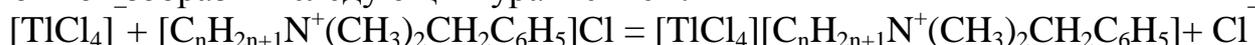


Рис. 5. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NaCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (HCl)

Подобный характер кривых извлечения объясняется одинаковым механизмом экстракции металлов, так как предлагаемая нами система в качестве соли – фазообразователя содержит хлорид-ионы. Предполагаемый анионообменный механизм экстракции Tl<sup>3+</sup> в виде хлоридных ацидокомплексов можно изобразить следующим уравнением:



Таким образом, можно сделать вывод, что вышеуказанные системы не могут быть использованы для группового концентрирования ионов металлов,

однако, могут применяться для количественного извлечения таллия (III) из серноокислых и солянокислых сред.

В системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в отсутствие кислоты экстракция большинства ионов металлов также незначительная. Как видно из рис. 6, введение серной и хлороводородной кислот приводит к увеличению экстракции большинства элементов. Наибольший интерес представляет количественная экстракция хлоридных ацидокомплексов в системе с  $\text{HCl}$ , мас. %:  $\text{Tl(III)}$  - 100,  $\text{Zn}$  - 90,  $\text{Cd}$  - 93 и  $\text{Fe(III)}$  - 95,  $\text{Cu(I)}$  - 92,5.

С увеличением концентрации кислоты степень извлечения ионов металлов увеличивается. Увеличение концентрации кислоты более 6–7 М затруднительно, так как сложно выдержать общий объем анализируемых смесей (15 мл) или происходит исчезновение гетерофазности системы. Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0,5 М концентрации кислоты. Для извлечения ионов  $\text{Cu(I)}$  необходимо 2 М концентрации кислот. Введение азотной кислоты также приводит к увеличению экстракции таллия. Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0,5 М концентрации  $\text{HNO}_3$ .

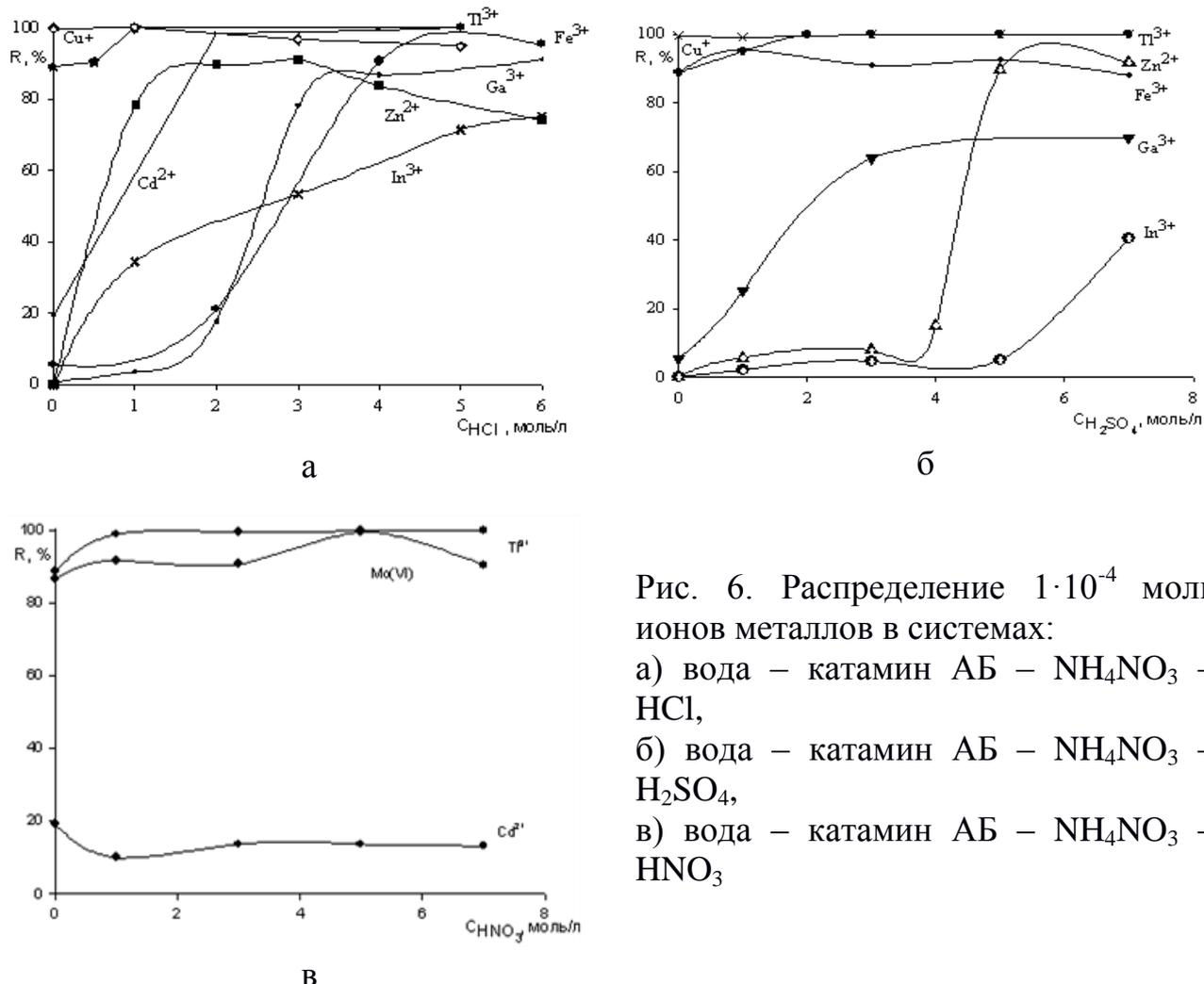
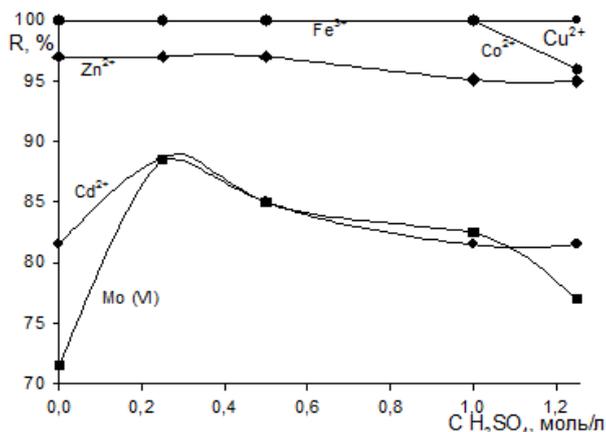
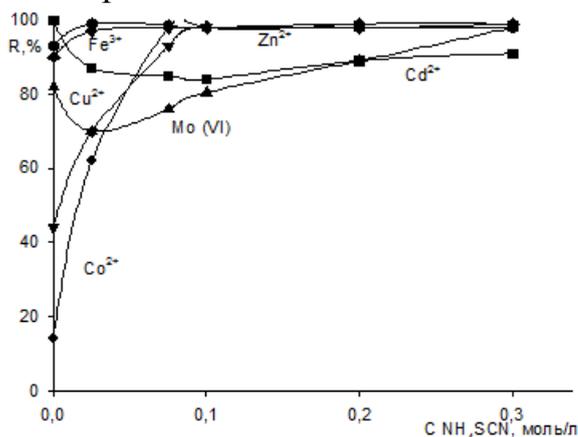


Рис. 6. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системах:  
 а) вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  –  $\text{HCl}$ ,  
 б) вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 в) вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  –  $\text{HNO}_3$

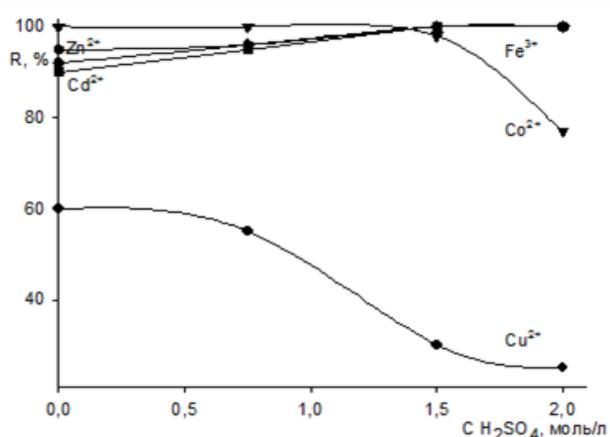
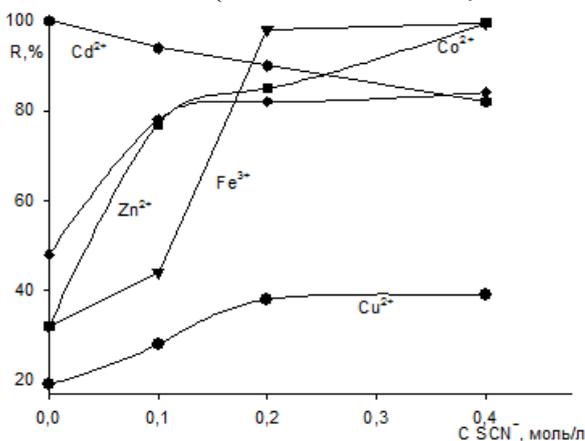
С целью расширения экстракционных возможностей системы вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  ( $\text{KCl}$ ) изучено распределение макро- и микроколичеств ионов металлов из тиоцианатных растворов (рис. 7). Введение дополнительного

иона-комплексобразователя в систему вода – катамин АБ – NaCl наблюдается количественное извлечение Co, Cu(II), Zn и Fe(III). Количественное извлечение Zn (99%) и Fe(III) (98%) начинается уже при концентрации  $SCN^-$  равной 0,025 М, тогда как для Co (99%) и Cu(II) (100%) концентрация  $SCN^-$  должна составлять не менее 0,75 М и 1,5 М соответственно. Молибден (VI) достигает максимальной степени извлечения (99%) лишь при концентрации  $SCN^-$  равной 0,3 М. Так же выявлено, что степень извлечения Fe(III) и Cu(II) не зависит от концентрации кислоты.



а) Система вода – катамин АБ – NaCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Зависимость от концентрации NH<sub>4</sub>SCN (C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0,5 М)

б) Система вода – катамин АБ – NaCl – NH<sub>4</sub>SCN. Зависимость от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C NH<sub>4</sub>SCN=0,1 М)



в) Система вода – катамин АБ – KCl – NH<sub>4</sub>SCN (C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0,5 М)

г) Система вода – катамин АБ – KCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NH<sub>4</sub>SCN (C NH<sub>4</sub>SCN=0,4 М)

Рис. 7. Экстракция  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системах вода – катамин АБ – NaCl (а, б) или KCl (в, г), содержащих NH<sub>4</sub>SCN и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

В системе вода – катамин АБ – KCl для количественного извлечения Fe(III) достаточно 0,2 М концентрации  $SCN^-$ , извлечение Zn, Co достигает максимума при 0,4 М концентрации  $SCN^-$ .

Наиболее высокие коэффициенты распределения в фазу ПАВ в системе вода – катамин АБ – NaCl имеют ряд красителей трифенилметанового ряда: ПКФ, родамин 6G, бромпирагалловый красный (БПК), алюминон, хромазуrol S и эриохромцианин R, а также ряд красителей другой природы: ПАН, арсеназо I, ализаринкомплексон, нитрозо-R-соль (табл. 2). Следует отметить, что при экстракции таких красителей, как ПКФ, БПК, хромазуrol S,

пиридилазорезорцин и кислотный хром сине-черный происходит обесцвечивание растворов.

Таблица 2

Распределение некоторых фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – NaCl

Реагент	Исходная концентрация, моль/л	$\lambda_{\max}$ , нм	D
ПКФ	$6,0 \cdot 10^{-4}$	430	432
ПАН	$2,00 \cdot 10^{-3}$	468	476
БПК	$7,15 \cdot 10^{-4}$	580	475
Родамин 6G	$6,80 \cdot 10^{-4}$	530	424
Алюминон	$2,12 \cdot 10^{-3}$	538	409
Арсеназо I	$1,69 \cdot 10^{-3}$	504	470
Нитрозо-R-соль	$1,21 \cdot 10^{-3}$	370	426
Хромазуrol S	$1,86 \cdot 10^{-3}$	520	578

Для изучения экстракционных возможностей системы рассмотрено распределение некоторых ионов металлов в присутствии водорастворимых красителей, способных образовывать окрашенные комплексы с металлами. Изучена возможность экстракционно-фотометрического определения La с арсеназо I в системе вода – катамин АБ – NaCl. Максимум светопоглощения наблюдается при 540 нм при значении pH раствора экстракта около 8.

ПКФ является широко используемым реагентом для фотометрического определения ряда ионов металлов (Al, Ga, Zn, Sc, Ti(IV), Zr и др.). Сняты спектры светопоглощения водных растворов и растворов экстрактов ПКФ и его комплекса с галлием при pH 5,0 и 6,86. Методами изомолярных серий и насыщения определен состав извлекаемого комплекса галлия с ПКФ. Полученные данные свидетельствуют о том, что соотношение Ga : ПКФ в комплексе, полученном в водных растворах, близко 1:2. Добавление в раствор катамина АБ приводит к образованию комплекса с соотношением Ga : ПКФ = 1:3. Это связано с многоцентровым взаимодействием полидентатных лигандов как по хелатообразующим, так и по ауксохромным группам в присутствии КПАВ. Для ПКФ в присутствии ионов разных металлов наблюдается увеличение числа катионов, присоединяющихся к реагенту при замещении протона одной из ауксохромных групп ПКФ катионами ПАВ с образованием ионного ассоциата.

Методом разбавления Бабко определена константа устойчивости извлекаемого комплекса. Полученный результат  $\beta = 1,44 \cdot 10^{15}$ . Рассчитано значение коэффициента молярного поглощения  $1,1 \cdot 10^4$  ( $\lambda_{\max} = 602$  нм), значение сопоставимо со спектрофотометрическими характеристиками комплексного соединения галлия с ПКФ в водных растворах  $2,6 \cdot 10^4$ .

Поскольку коэффициент распределения ПАН в системе вода – катамин АБ – NaCl высок и составляет 476 (см. табл. 2) представляло интерес изучить распределение ПАН в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и рассмотреть экстракцию микроколичеств меди в данной системе. Максимум

светопоглощения реагента находится при 480 нм. Спектр светопоглощения комплекса на фоне воды имеет два максимума, при 485 нм, отвечающий электронным колебаниям реагента и при 560 нм, что соответствует комплексному соединению меди с ПАН. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) составляет 80 нм. Оптимальным для извлечения Cu(II) является интервал pH 3-4. Методом изомолярных серий и методом насыщения определен состав извлекаемого комплекса меди с ПАН. Оба метода показали соотношение [Cu] : [ПАН] в экстрагируемом комплексе, равное 1:1. Рассчитано значение коэффициента молярного поглощения – 14460. Определению 32 мкг Cu(II) мешают однократные избытки никеля, железа (III), кобальта. Методика апробирована на медьсодержащей воде ФКП «Пермский пороховой завод». Правильность методики контролировали с помощью атомно-абсорбционного анализа на спектрофотометре iCE 3500. Перед анализом раствор разбавляли до содержания меди 23 мкг/мл. Разработанная методика показала удовлетворительные результаты при анализе медьсодержащей сточной воды.

Анализ спектров светопоглощения ПК со свинцом, снятых при pH 4,83, показал перспективность дальнейшего изучения комплекса ПК со свинцом. Спектр светопоглощения ПК имеет 2 максимума при 330 и 510 нм, отвечающие электронным колебаниям реагента. Максимум светопоглощения комплекса ПК со свинцом на фоне реагента находится при 600 нм. Контрастность реакции составляет 90 нм. Оптимальной длиной волны для определения свинца является 600 нм. Было изучено влияние pH на оптические характеристики комплекса свинца с ПК в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Оптические характеристики комплекса остаются стабильными в интервале pH 5-7. При pH более 7 максимум светопоглощения сдвигается в более длинноволновую область. При pH менее 5 максимум светопоглощения сдвигается в более коротковолновую область. Методом изомолярных серий определен состав извлекаемого комплекса Pb : ПК. Соотношением близко 1:2. Рассчитано значение коэффициента молярного поглощения – 8858.

### **Выводы:**

1. Проведены исследования по влиянию неорганических высаливателей: KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , LiCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ , NaBr,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , на существование второй жидкой фазы в водных системах, содержащих катионогенное ПАВ – катамин АБ. Построены фазовые диаграммы 11 условно трехкомпонентных систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель при 25°C (высаливатели – KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , LiCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Выявлена структура фазовых диаграмм, имеющих схожую топологию. На диаграммах присутствуют область двухфазного жидкого равновесия, близко расположенная к водной вершине

- треугольника; монотектическая область; области кристаллизации солей и, в ряде случаев, их кристаллогидратов.
2. Установлено, что высаливающая способность солей, определенная по значениям их минимальной концентрации, необходимой для получения расслаивающейся смеси, уменьшается в ряду, для хлоридов:  $KCl > NaCl > LiCl > NH_4Cl > CaCl_2$ ; для нитратов  $LiNO_3 \cdot 3H_2O > NH_4NO_3 > Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O > NaNO_3$ .
  3. Определены концентрационные границы области расслаивания с вышеуказанными высаливателями. Лучшей устойчивостью к воздействию кислот и щелочей (от 8 моль/л  $HCl$  до 4,5 моль/л  $NH_3$ ) обладает система вода – катамин АБ –  $NH_4NO_3$ .
  4. Впервые предложено использование расслаивающихся систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель для целей экстракции. Предлагаемые системы не содержат токсичных, пожароопасных и дорогостоящих компонентов. Изучена экстракция ряда ионов металлов в системах вода – катамин АБ –  $NaCl$ , вода – катамин АБ –  $KCl$  и вода – катамин АБ –  $NH_4NO_3$ . Найдены условия количественного извлечения галлия (III), цинка, кадмия и железа (III) в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному механизму.
  5. Установлено, что в присутствии дополнительных комплексообразователей – тиоцианат ионов в системах вода – катамин АБ –  $NaCl$  ( $KCl$ ) наблюдается количественное извлечение кобальта (II), железа (III) и меди (II).
  6. Изучено межфазное распределение ряда красителей в системе вода – катамин АБ –  $NaCl$ . Установлено, что с коэффициентом распределения более 100 в фазу ПАВ извлекаются ПКФ, родамин 6G, БПК, алюминон, хромазурол S, ПАН, арсеназо I, ализаринкомплексон.
  7. Для расширения ассортимента извлекаемых ионов металлов в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель предложено использование ряда органических комплексообразующих реагентов. Найдены условия количественного извлечения и определены спектрофотометрические характеристики извлекаемых комплексов галлия с ПКФ в системе вода – катамин АБ –  $NaCl$  ( $\lambda_{max} = 603$  нм,  $pH = 6,0-7,5$ ,  $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$ ,  $\beta = 1,44 \cdot 10^{15}$ ); свинца с ПК ( $\lambda_{max} = 600$  нм,  $pH = 3,0-4,0$ ,  $\epsilon = 8858$ ) и меди с ПАН в системе вода – катамин АБ –  $NH_4NO_3$  ( $\lambda_{max} = 560$  нм,  $pH = 3,0-4,0$ ,  $\epsilon = 14590$ ). Показана возможность применения экстракционно-фотометрического метода определения элементов в полученных экстрактах.

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,  
рекомендованных ВАК

1. Леснов, А.Е. Применение расслаивающихся систем вода – поверхностно-активное вещество – высаливатель для целей экстракции / А.Е. Леснов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.В. Чепкасова, **Е.Ю. Катаева (Чухланцева)**, Н.Н. Мохнаткина // Журн. приклад. химии.- 2010.- Т. 83.- № 8.- С. 1379-1382.

2. 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.
3. Леснов, А.Е. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” / А.Е. Леснов, С.А. Денисова, **Е.Ю. Чухланцева**, С.А. Заболотных, Н.Н. Останина // Химия в интересах устойчивого развития.- 2015.- Т. 23.- № 4.- С. 361-366.

#### Патент

4. Пат. 2413563 Российская Федерация. Экстракционная система для извлечения ионов таллия(III) из водных растворов / Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А., **Катаева (Чухланцева) Е.Ю.**; заявитель и патентообладатель Институт технической химии УрО РАН, ГОУ ВПО Пермский государственный университет, заявка № 2009144465, 2011.- № 7.- 3 с.

#### Статьи в журналах, не входящие в перечень ВАК

5. Леснов, А.Е. Изучение фазовых и экстракционных равновесий в системах нового типа, не содержащих органические растворители / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.В. Чепкасова, Е.Ю. Катаева (Чухланцева), Н.Н. Мохнаткина, Е.А. Сазонова / Региональный конкурс РФФИ-Урал. Результаты научных исследований, полученные за 2007-2009 гг. Сборник статей. Ч. 2. Пермь: ПНЦ УрО РАН.- 2010.- С. 28-32.
6. Денисова, С.А. Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Е.Ю. Чухланцева // Вестник Пермского университета. Серия Химия.- 2013.- Вып. 1 (9).- С. 47-54.
7. Денисова, С.А. Экстракция тиоцианатных комплексов ионов металлов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, А.А. Тризна, Е.Ю. Чухланцева // Вестник Пермского университета. Серия Химия.- 2013.- Вып. 1 (9).- С. 69-74.
8. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – амидобетаин – фторид аммония (хлорид натрия) / О.С. Кудряшова, Е.Ю. Чухланцева, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия.- 2015.- Вып. 2 (18). - С. 79-86.

#### Тезисы докладов и материалы конференций

9. Катаева (Чухланцева), Е.Ю. Растворимость в системе амидобетаин – фторид аммония – вода / Е.Ю. Катаева (Чухланцева), О.С. Кудряшова / Тезисы докладов 2-го Международного форума молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». – Самара.- 2006.- С. 41-42.
10. Катаева (Чухланцева), Е.Ю. Растворимость в системах поверхностно-активное вещество – высаливатель – вода / Е.Ю. Катаева (Чухланцева), О.С. Кудряшова // Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной

- конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».- Екатеринбург.- 2007.- С. 90.
11. Бортник, К.А. Изучение растворимости в трехкомпонентных системах катамин АБ – неорганическая соль – вода / К.А. Бортник, Е.Ю. Катаева (Чухланцева), О.С. Кудряшова // Химия и экология: Тезисы докладов XI краевой научно-практической конференции студентов и молодых ученых.- ПГТУ.- Пермь.- 2009.
  12. Катаева (Чухланцева), Е.Ю. Применение расслаивающихся систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель в экстракции / Е.Ю. Катаева (Чухланцева), К.А. Бортник, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова / Сб. статей II междунар. конф. «Техническая химия. От теории к практике».- Пермь.- 2010.- Т. 2.- С. 124-126.
  13. Бортник, К.А. Изучение растворимости в трехкомпонентных системах катамин АБ – хлориды металлов – вода / К.А. Бортник, О.С. Кудряшова, Е.Ю. Катаева (Чухланцева), А.Е. Леснов// Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции. Е-бург: УрГУ.- 2010.- С. 53-54.
  14. Чухланцева, Е.Ю. Новые экстракционные системы вода – катамин АБ – нитраты щелочных металлов или аммония / Е.Ю. Чухланцева, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова / Сб. статей III междунар. конф. «Техническая химия. От теории к практике».- Пермь.- 2012.- Т. 2.- С. 260-264.
  15. Катаева (Чухланцева), Е.Ю. Безопасные экстракционные системы на основе катамина АБ / Сб. статей международной научно-практической конференции. Курск: КГУ.- 2009.- С.68-71.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. О.С. Кудряшовой, к.х.н., доценту кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО "Пермский государственный национальный исследовательский университет" С.А. Денисовой и к.х.н. К.Р. Матвеевой за помощь в выполнении работы.