

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский государственный национальный
исследовательский университет»

На правах рукописи

Станкова Анастасия Вадимовна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛАИВАНИЯ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ
ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Леснов Андрей Евгеньевич

Пермь – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИМЕР (ОКСИЭТИЛИ- РОВАННОЕ ПАВ) – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)....	12
1.1 Высаливание водорастворимых полимеров и оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями в изотермических условиях.....	13
1.2 Высаливание водорастворимых полимеров и оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями в политермических условиях.....	19
1.3 Экстракция ионов металлов в системах вода – водорастворимый полимер (оксиэтилированное ПАВ) – высаливатель.....	23
1.3.1 Экстракция ионов металлов в присутствии анионов- комлексообразователей.....	23
1.3.2 Экстракция в присутствии органических реагентов.....	28
1.4 Системный подход к разработке экстракционных систем на основе по- верхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров.....	32
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Характеристика используемых веществ и растворов.....	37
2.2 Оборудование.....	39
2.3 Методы исследований фазовых равновесий.....	39
2.3.1 Оценка высаливающей способности неорганических солей при ком- натной температуре.....	40
2.3.2 Изотермический метод сечений.....	40
2.3.3 Визуально-политермический метод.....	41
2.3.4 Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем вода– оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением темпе- ратуры.....	42
2.4 Осуществление экстракции.....	43
2.4.1 Исследование влияния неорганических кислот и оснований на фазо- вое состояние системы.....	43

2.4.2 Исследование распределения ионов металлов.....	44
2.4.3 Спектрофотометрические исследования.....	45
ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСАЛИВАНИЯ НЕИОННЫХОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ.....	46
3.1 Методология оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ.....	46
3.2 Высаливающая способность неорганических солей в отношении неионных оксиэтилированных ПАВ в политермических условиях.....	49
3.2.1 Качественная оценка высаливающей способности.....	49
3.2.2 Количественная оценка высаливающей способности.....	55
3.3 Высаливающая способность неорганических солей в отношении неионных оксиэтилированных ПАВ в изотермических условиях.....	62
3.4 Влияние строения неионногооксиэтилированного ПАВ на способность к высаливанию.....	68
3.5 Обсуждение результатов.....	71
ГЛАВА 4 ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННОЕ ПАВ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ, ОБЛАДАЮЩАЯ ТОЛЬКО ВЫСАЛИВАЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ.....	73
4.1 Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая только высаливающим действием с изменением температуры.....	73
4.2 Фазовые равновесия в системе вода – неол АФ 9-12 – NaCl.....	76
4.3 Фазовые равновесия в системе вода – неол АФ 9-25 – NaCl.....	81
4.4 Фазовые равновесия в системе вода – неол АФ 9-12 – MgCl ₂	84
4.5 Фазовые равновесия в системе вода – неол АФ 9-25 – MgCl ₂	89
4.6 Фазовые равновесия в системах вода – неол – (NH ₄) ₂ SO ₄	90
4.7 Фазовые равновесия всистемах вода – неол – Na ₂ SO ₄	94
4.8 Обсуждение результатов.....	96
ГЛАВА 5 ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ.....	98

5.1 Оптимизация температурно-концентрационных параметров экстракции.....	98
5.2 Экстракция ионов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель в присутствии анионов-комплексобразователей.....	101
5.2.1 Экстракция галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системе вода – неонол АФ-9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C.....	101
5.2.2 Экстракция хлоридных ацидокомплексов металлов в системах вода – неонол АФ-9-12 – высаливатель.....	105
5.2.3 Закономерности извлечения железа (III) в системах на основе оксиэтилированных нонилфенолов.....	107
5.3 Экстракция ионов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель в присутствии органических комплексообразующих реагентов.....	109
5.3.1 Распределение органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl при 60°C.....	110
5.3.2 Концентрирование и определение катионов металлов в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl при 60°C в присутствии сульфарсазена.....	111
5.4 Обсуждение результатов.....	122
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	124
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128
Приложение А. Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль.....	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Жидкостная экстракция является широко используемым методом разделения и концентрирования в аналитической химии вследствие экспрессности, высокой эффективности, возможности сочетания с различными физико-химическими и химическими методами определения аналитов различной природы [1]. Однако, традиционная экстракция, реализуемая в системах вода – не смешивающийся с водой органический растворитель, имеет ряд недостатков, связанных как с пожаро-, взрывоопасностью и высокой токсичностью большинства используемых органических растворителей, так и невозможностью концентрирования гидрофильных и диссоциирующих соединений. Основное решение возникающих проблем – замена органических растворителей «зелеными растворителями» (greensolvents), которые, помимо минимального отрицательного влияния на окружающую среду и здоровье человека, позволяют значительно расширить возможности метода жидкостной экстракции [1]. В качестве экстрагентов используются водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества [2], ионные жидкости [3], глубоко эвтектические растворители [4] и сверхкритические флюиды [5].

Широкое распространение в экстракции получили поверхностно-активные вещества. Экстракты, образующиеся в системах с ПАВ, содержат значительную концентрацию воды, что позволяет применять подобные системы для концентрирования биологически активных веществ и лекарственных средств [6], а возможность осуществления экстракции при температурах близких комнатной с использованием низкой концентрации высаливателя позволяет извлекать продукты биосинтеза без вреда для продуцирующих микроорганизмов [7]. Кроме того, наличие функциональных групп в ионных ПАВ позволяет повысить эффективность и селективность экстракции ионов металлов за счет комплексообразования, а также существенно снизить стоимость экстракции, вследствие отсутствия необходимости использования дорогостоящих экстрак-

ционных реагентов. Экстракция в системах на основе ПАВ активно используется как метод пробоподготовки в анализе различных объектов [8, 9], а также для концентрирования и определения наночастиц [10] и продуктов биосинтеза [7]. В связи с этим, исследования, посвященные разработке новых экстракционных систем на основе ПАВ и методов экстракции различных по природе веществ, в том числе ионов металлов, являются актуальными.

Степень разработанности темы

Задача выбора высаливателя и оптимальных температурно-концентрационных параметров процесса является наиболее сложной при разработке экстракционных систем и может решаться с применением физико-химического анализа. В работах А.Е. Леснова, О.С. Кудряшовой, А.М. Елохова и соавторов предложен системный подход к разработке экстракционных систем на основе технических ПАВ, исследованы фазовые равновесия и экстракционная способность более 30 систем вода – ПАВ – неорганическая соль в изотермических и политермических условиях [11–15]. Особенностью проводимых исследований является использование топологического подхода к изучению фазовых равновесий разработанного Н.С. Курнаковым, визуальное политермическое метода, изотермического метода сечений Р.В. Мерцлина и метода топологической трансформации фазовых диаграмм предложенного В.М. Валяшковой развитого в работах Саратовской школы физико-химического анализа.

Настоящая работа расширяет предложенный ранее системный подход и посвящена определению возможности использования технических неионных ПАВ оксиэтилированных нонилфенолов (торговая марка неонол) для концентрирования ионов металлов и является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук и кафедре аналитической химии и экспертизы

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет».

Цель работы:

Установление закономерностей высаливания неорганическими солями и экстракционной способности оксиэтилированных нонилфенолов.

Задачи исследования:

1. Определить высаливающую способность неорганических солей по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неонолам) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам). Установить влияние температуры, природы ионов соли и степени оксиэтилирования ПАВ на высаливающую способность солей.

2. Исследовать фазовые равновесия в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль в изотермических и политермических условиях. Установить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм с изменением температуры в зависимости от природы соли и степени оксиэтилирования ПАВ и определить оптимальные температурно-концентрационные параметры проведения экстракции.

3. Изучить закономерности распределения ионов металлов в присутствии анионов-комплексобразователей, органических комплексобразующих реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль.

Научная новизна:

1. Установлены закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к неионным ПАВ – оксиэтилированным нонилфенолам и моноалкилполиэтиленгликолям в зависимости от природы соли, температуры и строения ПАВ.

2. Доказаны схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая высаливающей способностью при изменении температуры.

3. Показана возможность использования систем вода – неорганическая соль – оксиэтилированный нонилфенол для концентрирования ионов металлов при температуре 25 и 60°C в присутствии неорганических и органических комплексообразователей.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Рассчитанные для широкого круга анионов и катионов коэффициенты уравнения Сеченова позволяют прогнозировать высаливающую способность солей по отношению к неоналам и синтанолам.

2. На основании изучения фазовых равновесий в системах вода – неорганическая соль – оксиэтилированный нонилфенол установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры экстракции.

3. Установлена возможность использования оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов в присутствии неорганических (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-ионов) и органических (сульфарсазен) комплексообразователей при различной температуре.

4. Результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – неонил АФ 9-12 – неорганическая соль и вода – неонил АФ 9-25 – неорганическая соль могут использоваться в качестве справочных данных.

Методология и методы диссертационного исследования:

Работа выполнена с использованием традиционных методов физико-химического анализа при изучении фазовых равновесий в многокомпонентных системах с расслаиванием и аналитических исследований распределения веществ при осуществлении экстракции.

Положения, выносимые на защиту

1. Качественные и количественные закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неоналам) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам) в зависимости от природы составляющих ее ионов, степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ.

2. Изотермические и политермические фазовые диаграммы, а также схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем с изменением температуры для случаев, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется нижней критической температурой растворения (вода – неонол АФ 9-12) или не расслаивается во всем температурном интервале жидкого состояния (вода – неонол АФ 9-25), а соль обладает только высаливающим действием (хлорид натрия, хлорид магния, сульфат аммония, сульфат натрия).

3. Закономерности распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – сульфат натрия (сульфат аммония, хлорид натрия) при 25 и 60°C в присутствии анионов-комплексобразователей (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-ионов).

4. Закономерности распределения органических комплексобразующих реагентов и комплексных соединений сульфарсазена с ионами металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия при 60°C.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных аттестованных приборов и стандартных методов физико-химического анализа. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии, в том числе предложенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода не противоречит обобщенной схеме трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на XVIII региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2016); V и VI международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016, 2019); Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с между-

народным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017); IV молодежной школы-конференции (Пермь, 2017); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017); XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017); V Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018); Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018); XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2018); IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019); XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», (Москва, 2019); XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 28 работах. Список публикаций включает 11 статей, из них 9 в рекомендованных ВАК изданиях и тезисы 17 докладов.

Личный вклад соискателя

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 четыре главы, выводов, списка литературы (229 наименования) и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунков, 29 таблиц и 15 таблиц приложений.

В первой главе (обзоре литературы) обобщены данные по закономерностям высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями в изотер-

мических и политермических условиях, а также экстракции ионов металлов в системах на основе полиэтиленгликолей и оксиэтилированных ПАВ. В заключительной части обзора описан системный подход к разработке экстракционных систем, который использовался при выполнении исследования.

Во второй главе приведены сведения о реактивах и методах исследования использованных в работе. Основные исследования выполнены с техническими оксиэтилированными ПАВ – оксиэтилированными нонилфенолами (неонолами АФ 9-12 и АФ 9-25) и моноалкилполиэтиленгликолями (синтанолами АЛМ-10 и ДС-10)

В третьей главе показаны результаты качественной и количественной оценки высаливающей способности неорганических солей в политермических и изотермических условиях в отношении оксиэтилированных нонилфенолов и моноалкилполиэтиленгликолей.

В четвертой главе описаны результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – NaCl ($MgCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4), которые позволили доказать четыре варианта обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированный ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры в случаях, когда двойная подсистема вода – ПАВ имеет нижнюю критическую точку растворимости (НКТР) или гомогенна во всем интервале температур жидкого состояния, а соль проявляет высаливающее действие.

В пятой главе представлены результаты изучения закономерностей распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – сульфат натрия (сульфат аммония или хлорид натрия) в присутствии дополнительных комплексообразователей (галогенид- и тиоцианат-ионов, органических комплексообразующих реагентов).

ГЛАВА 1 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИМЕР (ОКСИЭТИЛИРОВАННОЕ ПАВ) – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

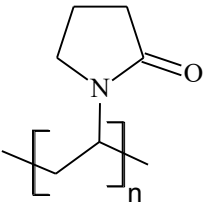
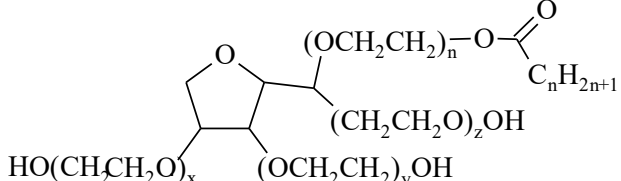
Оксиэтилированные поверхностно-активные вещества и водорастворимые полимеры находят широкое применение в различных химических процессах, в том числе в методах разделения и концентрирования в качестве экстрагентов. При этом наличие в структуре ПАВ функциональных групп позволяет изменять экстракционную способность и повышать селективность процесса.

К классу оксиэтилированных ПАВ относятся вещества дифильного строения, содержащие гидрофобную часть (алкильный или арильный заместитель) и гидрофильную группу, представленную полимером этиленгликоля и в ряде случаев другими группами. Близкими по строению к оксиэтилированным ПАВ являются водорастворимые полимеры, получаемые при полимеризации гидрофильных мономеров (этиленоксида, винилпирролидона и др), а также сополимеры этиленоксида и пропиленоксида. Основные классы оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные классы водорастворимых полимеров и оксиэтилированных поверхностно-активных веществ [16, 17, 18]

Химическое название	Формула
Водорастворимые полимеры	
Полиэтиленгликоль (ПЭГ, PEG, PEO)	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Полипропиленгликоль (PPG, PPO)	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{O} \end{array} \right]_n \text{H}$
Блок-сополимер этиленоксида и пропиленоксида	$\text{PEO}_n\text{PPO}_m\text{PEO}_n$
Обратные блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида	$\text{PPO}_n\text{PEO}_m\text{PPO}_n$
Поливиниловый спирт	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \end{array} \right]_n$

Продолжение таблицы 1.1.

Химическое название	Формула
Поливинилпирролидон(ПВП)	
Неионные ПАВ	
Оксиэтилированные алифатические спирты (C_nE_m)(синтанола)	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные октилфенолы (C_8PhE_m)	$C_8H_{16}(C_6H_4)O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные нонилфенолы (C_9PhE_m)(неонолы)	$C_9H_{18}(C_6H_4)O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные амиды жирных кислот(синтамиды)	$C_nH_{2n+1}C(O)NH(C_2H_4O)_mH$ $C_nH_{2n+1}C(O)N[(C_2H_4O)_mH]_2$
Сложные эфиры полиэтиленгликоля	$C_nH_{2n+1}C(O)O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные сложные эфиры сорбитана (Tween)	
Анионные ПАВ	
Алкилэтоксисульфаты	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mSO_3M$
Алкилэтоксикарбоксилаты	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mCH_2COOM$
Алкилэтоксифосфаты(оксифосы)	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mP(O)(OH)OM$ $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2P(O)OM$
Катионные ПАВ	
Оксиэтилированные амины	$C_nH_{2n+1}NH(C_2H_4O)_mH$ $C_nH_{2n+1}N[(C_2H_4O)_mH]_2$

1.1 Высаливание водорастворимых полимеров и оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями в изотермических условиях

С середины 1950-х годов для концентрирования биологических молекул, используются двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров, в том числе полиэтиленгликолей [19, 20, 21]. В начале 1980-х системы на основе водорастворимых полимеров начали использовать для экстракции неорганических ионов [22, 23, 24]. Оптимизацию концентрационных парамет-

ров процесса экстракции осуществляют на основе фазовых диаграмм систем вода – полимер – высаливатель. На рисунке 1.1 представлена фазовая диаграмма системы вода – ПЭГ-1000 – сульфат магния при 25°C [28]. Диаграмма характеризуется областями: ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S). Область расслаивания смещена к стороне ПЭГ – вода и существует только при концентрации ПЭГ в системе более 5 мас. %. Фазовая диаграмма позволяет выбрать соотношение компонентов такое, чтобы в обеих фазах концентрация ПЭГ была сравнительно невелика, а концентрации высаливателя значительно различались, что является необходимым для экстракции.

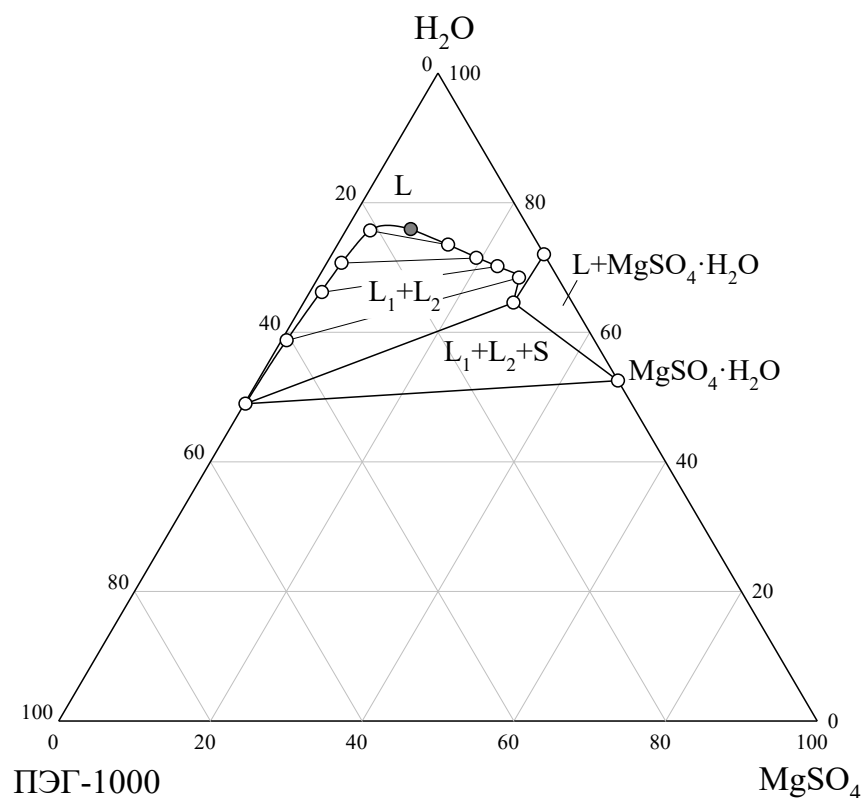


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма системы вода – ПЭГ-1000 – MgSO_4 при 25°C.

Для получения расслаивающихся систем используют полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой, а также другие водорастворимые полимеры, например поливинилпирролидон [40], триблоксополимеры оксида этилена и оксида пропилена [41–43], полипропиленгликоль [38, 39]. В качестве высаливателей применяют сульфаты, карбонаты и фосфаты щелочных металлов, аммо-

ния и магния. Примеры двухфазных систем на основе водорастворимых полимеров представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики расслаивающихся систем вода – полимер – высаливатель.

Полимер	Высаливатель	Температура, °C	$w_{\max}(\text{H}_2\text{O})^*$, мас. %	
ПЭГ 400	Cs_2CO_3	25	57	[25]
ПЭГ 600	$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$	5, 20, 35	-	[26]
ПЭГ 1000	Cs_2CO_3	25	65	[25] [27] [28]
	MgSO_4		82	
	K_3PO_4		79	
	Na_2CO_3		84	
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		77	
ПЭГ 1500	Na_2SO_4	20 5, 20, 35 25 25 10, 30, 40	82	[29] [26] [30] [31] [32]
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		80	
	$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$		-	
	Na_2CO_3		78	
	FeSO_4		81	
ПЭГ 2000	Na_2SO_4	25	-	[33] [34]
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		79	
ПЭГ 3350	MgSO_4	25	83	[35]
	Na_2CO_3		83	
	Na_2SO_4		86	
ПЭГ 4000	Cs_2CO_3	25	73	[25]
ПЭГ 6000	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25	80	[36]
	Na_2SO_4		82	
	MgSO_4		81	
ПЭГ 8000	MgSO_4	25	83	[37]
	K_3PO_4		86	
	Na_2CO_3		91	
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		82	
	Na_2SO_4		87	
ППГ 400	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25	-	[38] [39]
	MgSO_4	25	-	
	Na_2SO_4	25	-	
	Na_3PO_4	30	-	
ПВП	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50-55	-	[40]
	Na_2SO_4		-	
	NaCl		-	
Ucon 50	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	22	92	[41, 42]
L64 F68	CuSO_4 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	5, 25	-	[43]

Продолжение таблицы 1.2

Полимер	Высаливатель	Температура, °C	$w_{\max}(\text{H}_2\text{O})^*$, мас. %	
L35	NH_4NO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	25, 40	-	[44]
ПЭГ 1500	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ CH_3COONa $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	10, 40	-	[45]
ПЭГ 10000	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	10, 40	-	[46]

* $w_{\max}(\text{H}_2\text{O})$ – максимальная концентрация воды, отвечающая области расслаивания

Ucon 50 – хаотичный сополимер 50% оксида этилена, $M = 2900$

L64 – хаотичный сополимер 40% оксида этилена, $M = 3900$

F68 – хаотичный сополимер 80% оксида этилена, $M = 8400$

L35 – хаотичный сополимер 30% оксида этилена, $M = 1900$

Системы на основе промышленно выпускаемых ПАВ имеют преимущество перед системами на основе полиэтиленгликолей, так как многие ПАВ содержат функциональные группы, способные к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет использовать ПАВ не только как фазообразователь, но и как экстракционный реагент. Особенностью систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль также являются высокие коэффициенты распределения ПАВ и соли между фазами, что приводит к концентрированию ПАВ в верхней фазе, а высаливателя в нижней. Следует отметить, что образующаяся фаза ПАВ содержит достаточно большое количество воды, поэтому способна концентрировать полярные и сильно гидрофильные соединения.

В экстракции нашли применение многие поверхностно-активные вещества. В таблице 1.3 представлены характеристики исследованных систем с участием оксиэтилированных ПАВ. Одними из наиболее изученных ПАВ являются синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $m = 5-6$, где $n=10-16$ для синтамида-5 и $n=7-17$ для синтамида-5к) [48–52] и синтанолы – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $m=8-10$, где $n=12-14$ для синтанола АЛМ-10 и $n=10-18$ для синтанола ДС-10) [53–57]. Синтамыды способны

эффективно высаливаться многими солями, образуя области расслаивания, располагающиеся достаточно близко к вершине воды (более 99%). Область расслаивания в системах с синтанолами находится по воде ниже, чем для систем, содержащих синтамыды. Кроме того, при концентрации ПАВ более 40% происходит образование вязких неподвижных гелей.

Таблица 1.3 – Характеристики расслаивающихся систем вода – ПАВ – высаливатель.

Полимер	Высаливатель	Температура, °C	$w_{\max}(\text{H}_2\text{O})$, мас. %	
Неонол АФ 9-6	NH_4NO_3	25	82	[47]
	Na_2CO_3		96	
	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$		94	
Синтамыд-5 Синтамыд-5к	H_3BO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ K_2CO_3 NH_4Cl	25	>99	[48] [49] [50] [51] [52] [53]
Синтанол ДС-10	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25	86	[54] [55] [56] [57]
	Na_2SO_4	25	85	
	Li_2SO_4	25	84	
	KSCN	25	46	
	MgCl_2	75	>99	
Синтанол ЛАЛМ-10	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25	86	[54] [55] [56] [57]
	KSCN	25	54	
	MgCl_2	75	94	
	Li_2SO_4	25	80	
Triton-X100	MgSO_4	25	87	[58]
	Цитрат Na		86	
	Na_2CO_3	22	-	[59]
Triton-X114	NaBr NaI NaSO_4 Na_2HPO_4 NaCl NH_4Cl KCl LiCl	30	-	[60]
ОП-10	Na_3PO_4 Na_2HPO_4 Na_2CO_3	25	-	[61]

Продолжение таблицы 1.3.

Полимер	Высаливатель	Температура, °C	$w_{\max}(\text{H}_2\text{O})_{\text{мас.}\%}$	
	Na ₂ SO ₄ NaH ₂ PO ₄ NaHSO ₄			[61]
Оксифос Б	Al ₂ (SO ₄) ₃	25	96	[62] [63] [64] [65] [66]
	Al(NO ₃) ₃	25	>99	
	AlCl ₃	25	>99	
	NaCl	25	74	
	NH ₄ F	25	89	
	MgSO ₄	25	82	
	(NH ₄) ₂ SO ₄	25	90	
	Li ₂ SO ₄	25	89	
	Na ₂ SO ₄	25	86	
	NH ₄ Cl	60	-	
	NH ₄ NO ₃	25	-	
Tween 20 Tween 80	K ₃ PO ₄	25	-	[67]
	K ₂ CO ₃			
	K ₂ HPO ₄			
	K ₂ S ₂ O ₃			
	K ₂ SO ₃			
L64	K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , K ₂ HPO ₄	45	-	[68]

* $w_{\max}(\text{H}_2\text{O})$ – максимальная концентрация воды, отвечающая области расслаивания

Другими примерами ПАВ являются ОП-10 – оксиэтилированные алкилфенолы ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, где $n = 8-10$, $m = 10-12$) [61] и TritonX – оксиэтилированные октилфенолы ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$), системы, на основе которых, применяются для экстракции ионов металлов в присутствии органических комплексообразователей.

Широкое распространение получили системы на основе анионного оксиэтилированного ПАВ бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия (оксифоса Б, $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, где $n=8-10$) [62–66]. Достоинством систем на его основе является то, что область расслаивания устойчива в широком интервале концентраций неорганических кислот, щелочей и аммиака, кроме того она располагается достаточно близко к вершине воды.

1.2 Высаливание водорастворимых полимеров и оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями в политермических условиях

Осуществление экстракции при температуре выше комнатной, несмотря на усложнение аппаратного оформления, позволяет получить ряд преимуществ, в том числе увеличение скорости установления фазового и экстракционного равновесия и как следствие возможность создания экспрессных методик определения различных веществ, увеличение коэффициентов распределения и степени концентрирования за счет увеличения высаливающей способности неорганических солей и уменьшения объема экстракта. При этом возможно подобрать температуру осуществления процесса, позволяющую осуществлять экстракцию термически лабильных соединений и биомолекул.

Для оксиэтилированных ПАВ имеющих сравнительно небольшое значение температуры помутнения возможна экстракция в двойных системах ПАВ – вода. Указанный метод получил название «экстракция в точке помутнения» (cloudpoint extraction) или мицеллярная экстракция в русскоязычной литературе [69–71]. Для оксиэтилированных ПАВ не имеющих точки помутнения и водорастворимых полимеров, а также с целью снижения температуры осуществления экстракции могут использоваться неорганические соли, обладающие высаливающим действием. Указанный метод получил название «гель-экстракция» [72, 73]

При разработке экстракционных систем, которые будут использоваться для экстракции при температуре выше комнатной выбор температурно-концентрационных параметров процесса осуществляют, анализируя политермические фазовые диаграммы систем вода – оксиэтилированное ПАВ (полимер) – неорганическая соль, при этом важно понимать, как меняется высаливающая способность соли с изменением температуры. Большое количество исследований посвящено изучению влияния неорганических солей на температуру расслоения оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров. Результаты некоторых из них обобщены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Высаливающая способность неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров.

ПАВ	С _{ПАВ} , мас. %	Т _п , °С	Ряды высаливающей способности	
Triton X100	3,0	64,5	LiCl<KCl<NaCl NaI<NaBr<NaCl CrCl ₃ < MnCl ₂ < NaCl	[74]
	1,0	66,0	NaI<NaBr< NaCl <NaF AlCl ₃ < MgCl ₂ < NaCl	[75]
	2,0	65,0	HCl<Pb(NO ₃) ₂ < H ₂ SO ₄ < Mg(NO ₃) ₂ < Al(NO ₃) ₃ < Ni(NO ₃) ₂ < LiNO ₃ < Ca(NO ₃) ₂	[76]
	1,0	65,0	SCN ⁻ < I ⁻ < [Fe(CN) ₅ NO] ²⁻ < ClO ₄ ⁻ < BF ₄ ⁻ < SO ₄ ²⁻ < S ₂ O ₃ ²⁻	[77]
	2,0	65,0	Ag ⁺ < Mn ²⁺ < Cd ²⁺ < Zn ²⁺ ≈ Fe ³⁺ < Cr ³⁺ < Co ²⁺ < Ni ²⁺ < Fe ²⁺	[78]
	2,0	65,5	NO ₃ ⁻ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻ Pb ²⁺ < Mg ²⁺ < Na ⁺	[79]
Triton X114	3	28,0	LiCl <KCl< NaCl NaI<NaBr< NaCl CrCl ₃ < MnCl ₂ < NaCl	[80]
	1,0	-	K ₂ SO ₄ > LaCl ₃ >NaCl≈MgCl ₂ > K ₃ F(CN) ₆ > KNO ₃	[81]
	0,03	11	LaCl ₃ > MgCl ₂ >NaCl K ₃ Fe(CN) ₆ > K ₂ SO ₄ > KNO ₃ K ₂ SO ₄ > LaCl ₃ >NaCl≈ MgCl ₂ > K ₃ Fe(CN) ₆	[82]
	4,0	30	Na ⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺ > Li ⁺ HPO ₄ ²⁻ ≈ SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > Br ⁻ > I ⁻	[83]
Triton WR-1339	2,0	93,8	NO ₃ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻ ; Pb ²⁺ < Mg ²⁺ < Na ⁺	[79]
X-AES	23,0	47,0	SCN ⁻ <NO ₃ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻	[84]
OPEO-30 (C ₈ PhE ₃₅)	0,9	113,5	KBr < NaCl <NaF KNO ₃ ≈ KBr < (NH ₄) ₂ SO ₄ <K ₂ SO ₄ <Na ₂ SO ₄	[85]
C ₉ PhE _{9.7}	3,0	61,0	HCl< H ₂ SO ₄ < CaCl ₂ <NaCl < NaOH < Na ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ SO ₃	[86]
Triton X405 (C ₈ PhE ₃₀)	1,0	116,0	NaBr< NaCl <NaF KBr ≈ KNO ₃ < K ₂ SO ₄ < K ₃ PO ₄ CuSO ₄ ≈ MnSO ₄ < ZnSO ₄ < CoSO ₄	[87]
Оксифос Б	5,0	84,0	P ₂ O ₇ ⁴⁻ >SO ₄ ²⁻ >Cl ⁻ >Br ⁻ >NO ₃ ⁻ >I ⁻ Li ⁺ >Na ⁺ >K ⁺ >NH ₄ ⁺	[88] [89]
Синтанол ДС-10	5,0	-	LiCl < NH ₄ Cl< NaCl<KCl	[90]

Продолжение таблицы 1.4

ПАВ	С _{ПАВ} , мас. %	Т _п , °С	Ряды высаливающей способности	
Ethomeen C/15	5,0	58,0	Na ₃ PO ₄ > Na ₂ SO ₄ > NaCl > NaNO ₃ > NaBr > NaI NaCl > KCl > LiCl > BaCl ₂ > MgCl ₂ > NH ₄ Cl	[91]
Brij-35 (C ₁₂ E ₂₃)	1,0	> 100	NaBr < NaCl < NaF KNO ₃ < K ₂ CO ₃ < K ₃ PO ₄ CuSO ₄ < ZnSO ₄ ≈ CoSO ₄ Li ₂ SO ₄ < (NH ₄) ₂ SO ₄ < K ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ SO ₄	[92]
C ₁₂ E ₇	2,5	63,4	Li ⁺ < K ⁺ < Na ⁺ SCN ⁻ < NO ₃ ⁻ < Br ⁻ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻	[93]
C ₁₂ E ₈	3,0	75,0	CsI < CsCl < (CH ₃) ₄ NCl	[94]
C ₁₂ E ₆	1,0	46,5	NaI < NaBr < NaCl < NaF KSCN < KI < KBr < KCl KAn < NaAn	[95]
C ₁₂ E ₉	1,0	85,0		
C ₁₂ E ₁₀	1,0	88,0		
C ₈ E ₅	2,0	60,2	NaI < NaBr < LiCl < NaCl ≈ KCl ≈ CsCl < NaF	[96]
C ₁₂ E ₅ P ₄	1,0	30,0	NaI < NaNO ₃ < NaBr < NaCl < NaOH < Na ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ CO ₃ < Na ₃ PO ₄ KSCN < KClO ₄ < KCl	[97]
E ₁₀ P ₁₆ E ₁₀	1,0	71,5	MgCl ₂ < CaCl ₂ < NaCl NaCl < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	[98]
E ₁ P ₁₇ E ₁	1,0	38,0		
E ₂₅ P ₄₀ E ₂₅	1,0	86,0	KSCN < KI < KBr < KCl < KF	[99]
E ₁₃ P ₃₀ E ₁₃	1,0	62,0		
	2,0	60,0	NaSCN < NaI < NaBr < NaCl < NaF < Na ₂ SO ₄	[100]
	1,0	57,3	HCl < HCOOH < CH ₃ COOH	[101]
E _{2.5} P ₃₁ E _{2.5}	1,0	27,2	MgCl ₂ < CaCl ₂ < NaCl < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	
E ₁₀₃ P ₃₉ E ₁₀₃	2,5	> 100	NaBr < NaCl < NaF < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	[102]
ПЭГ (M = 20000)	1,0	96,0	Li ⁺ < NH ₄ ⁺ < Ca ²⁺ ~ Ba ²⁺ < Sr ²⁺ < Cs ⁺ ≈ Na ⁺ ≈ Rb ⁺ ≈ K ⁺	[103]
			I ⁻ < Br ⁻ < NO ₃ ⁻ < Cl ⁻ < CH ₃ COO ⁻ < HCOO ⁻ < F ⁻ < H ₂ PO ₄ ⁻ < S ₂ O ₃ ²⁻ < HPO ₄ ²⁻ < PO ₄ ³⁻	[104]

Процесс высаливания оксиэтилированных ПАВ, полиэтиленгликолей и подобных ему полимеров из водных растворов неорганических солей можно рассмотреть, как равновесие двух противоположно направленных процессов: дегидратации мицелл ПАВ или полимера и гидратации ионов соли. При этом следует учитывать ориентацию ближайших к мицелле ПАВ молекул воды [105]. Учитывая расположение диполей молекул воды вблизи атомов кислорода полиоксиэтиленового фрагмента, в соответствии с гипотезой О.Я. Самойлова,

анионы должны обладать высаливающим действием, а катионы – всаливающим [106].

Анионы, структурирующие воду и водные растворы и конкурирующие с молекулами ПАВ за молекулы воды для создания гидратной оболочки, оказывают высаливающее действие. Это ортофосфат-, сульфат-, фторид-, хлорид- и гидроксид-ионы [77, 107]. Легкополяризуемые ионы большого радиуса (иодид-, тиоцианат-, перхлорат-ионы) вызывают рост количества несвязанной воды, что увеличивает гидратацию оксиэтиленовых фрагментов ПАВ, поэтому данные ионы оказывают всаливающее действие [108–110]. Однако при высоких концентрациях солей этих анионов, когда разрушается не только решетка воды в объеме растворителя, но затрудненным оказывается структурирование воды вокруг оксиэтиленовых фрагментов, равновесие смещается в сторону высаливания полимера или ПАВ [29]. Анионы, расположенные в средней части ряда Гофмейстера (бромид- и нитрат-ионы), практически не оказывают влияния на температуру помутнения растворов ПАВ [111].

Конформационные изменения в оксиэтиленовых цепях протекающие при нагревании растворов ПАВ приводят к тому, что дипольный момент цепи может изменяться в зависимости от поляризуемости аниона так, что сильно поляризующиеся ионы могут активно адсорбироваться в полиоксиэтиленовом слое, сообщая свойства полиэлектролита. Как следствие, устойчивость системы к фазовому разделению повышается и увеличивается температура точки помутнения. Так сильная адсорбция иодид-иона приводит к всаливающему эффекту, в то время как бромид- и хлорид-ионы адсорбируются слабее и обладают высаливающим эффектом [112, 113].

Многими авторами отмечается, что среди катионов высаливающим действием обладают только катионы натрия, калия, рубидия, цезия, аммония и тетраметиламмония, остальные катионы (лития, серебра, водорода, двух- и трехзарядные катионы) оказывают всаливающее действие вследствие возможности комплексообразования с оксиэтиленовыми группами ПАВ, которые рассматриваются как полидентатный лиганд [114, 108, 109]. Некоторыми авторами отме-

чается, что комплексообразованию за счет ион-дипольного взаимодействия способны только те катионы, радиус которых близок к радиусу витка спирали оксиэтиленовой цепи (0,133 нм), что делает невозможным участие в комплексообразовании катионов лития, магния и водорода. Указанное взаимодействие придает оксиэтиленовым фрагментам ПАВ слабокатионный характер, в результате чего наблюдается повышение температуры помутнения [112, 115, 116].

1.3 Экстракция ионов металлов в системах вода – водорастворимый полимер (оксиэтилированное ПАВ) – высаливатель

Экстракция ионов металлов в системах с полиэтиленгликолями и оксиэтилированными ПАВ возможна в трех вариантах [117]:

- 1) распределение иона металла напрямую из водной фазы в фазу ПЭГ (ПАВ) без добавления реагентов;
- 2) добавления неорганического аниона, который образует ацидокомплекс с ионом металла, экстрагирующийся в фазу, обогащенную ПЭГ (ПАВ);
- 3) выделения ионов металлов в фазу, насыщенную ПЭГ (ПАВ) добавлением водорастворимых экстрагентов, которые координируют ион металла.

При этом первый способ, в котором экстракция осуществляется за счет непосредственной координации ионов металлов с молекулами ПАВ, не позволяет достичь в большинстве случаев высоких коэффициентов распределения и поэтому на практике практически не используется.

1.3.1 Экстракция ионов металлов в присутствии анионов-комплексообразователей

Экстракция в системах на основе водорастворимых полимеров

При экстракции ионов металлов с участием анионов-комплексообразователей реагентом служит ПЭГ, который можно рассматривать в качестве нейтрального кислородсодержащего экстрагента [22, 24, 117]. Высокая экстракционная способность раствора ПЭГ, сопоставимая с экстракционной способностью наиболее эффективных органических экстрагентов, обусловлена, по-видимому, сходными условиями гидратации комплексов в

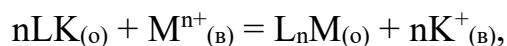
равновесных фазах системы. Некоторые примеры экстракционных систем и их эффективность в отношении концентрирования галогенидных и тиоцианатных комплексов металлов, а также неорганических соединений без использования дополнительных реагентов представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Экстракция ионов металлов в системах вода – полиэтиленгликоль – высаливатель.

Система	Комплексообразователь	Экстрагируемые элементы	
ПЭГ-6000 / Na_2CO_3	KI	Колич. Hg, Zn; 58% Co	[118]
ПЭГ-1550 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4I , NH_4Cl , NH_4Br	Колич. Hg, Bi	[119]
ПЭГ-1500 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NaCl	Колич. Au	[120]
ПЭГ-4000 / Na_2SO_4	-	Колич. Hg (II), Hg (I), CH_3Hg^+	[121]
ПЭГ-1500 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KSCN	Колич. Fe (III), Co (II); < 5% Ni (II)	[122]
ПЭГ-4000 / Na_2SO_4	SCN^-	Колич. Cu (II), Zn; 90% Co (II); 80% Fe (III); 97% Cd (II); 40% Ni (II); 30% Li; 30% Mn (II)	[123]
	I^-	95% Cd (II); 45% Cu(II); <20% Li, Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II)	
ПЭГ-400 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	HCl	Колич. Tl (III)	[124]
ПЭГ-6000 / Na_2SO_4	-	Колич. гидросалицилат висмута (III)	[125]

Экстракция в системах на основе оксифоса Б

В качестве высаливателей используемых для экстракции оксифосом Б подробно изучены сульфаты аммония и натрия при 25°C, а также хлорид аммония при 75°C (см. таблицу 1.6). Экстракция в отсутствии кислоты сопровождается образованием малорастворимых соединений извлекающихся металлов с оксифосом Б. Степень извлечения подобных соединений определяется их прочностью и гидрофильностью. В этом случае экстракция осуществляется по катионообменному механизму, который можно описать схемой:



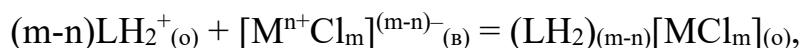
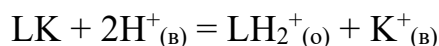
где $L = [C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_6]_2POO^-$.

Таблица 1.6 – Экстракция ионов металлов в системах вода – оксифос Б – высаливатель – неорганическая кислота.

Металл	Na ₂ SO ₄ [66]		(NH ₄) ₂ SO ₄ [62]		NH ₄ Cl [65]	
	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
Zr(IV)	_*	-	колич. (2–5М)**	колич. (0 М)	-	-
Tl(III)	-	-	85–80% (0,1–3,0 М)	40 % (0 М)	85% (> 4 М)	колич. (> 4 М)
Fe(III)	80% (> 3,0 М)	-	80% (> 3,0 М)	-	90 % (0 М)	60 % (> 4 М)
Cu (I)	68% (>1 М)	-	колич. (0,8–1,8 М)	-	-	-
Sn (II)	колич. (0,6 М)	-	>90% (0,1–2,0 М)	-	-	-
Sc (III)	-	колич. (0–5 М)	колич. (0 – 5,0 М)	-	-	-
La (III)	колич. (0–4 М)	-	38% (4,0–5,0 М)	-	70 % (0,5 М)	35 % (0, М)
In (III)	-	-	85% (0 М)	-	55 % (0 М)	55 % (0 М)
Cd (II)	-	-	-	-	30 % (> 4М)	25 % (0 М)

* нет данных, ** степень извлечения, % (интервал кислотности)

Для металлов, способных извлекаться в виде ацидокомплексов (Cd^{2+} , Fe^{3+}), введение неорганических кислот приводит к смене механизма экстракции с катионообменного на анионообменный с участием протонированной формы оксифоса Б. Соответствующие кривые извлечения характеризуются минимумом. Для остальных изученных металлов увеличение кислотности сопровождается незначительным падением степени извлечения за счет увеличения конкуренции с протоном за реагент. Экстракцию по анионообменному механизму можно описать следующей схемой:

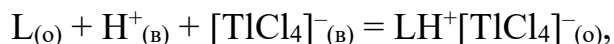


где $L = [C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_6]_2POO^-$.

Экстракция в системах на основе синтамида-5

В системах с синтамидом-5 широкую область расслаивания при комнатной температуре образуют хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных металлов и аммония. Условия экстракции ионов металлов в указанных системах приведены в таблице 1.7.

В системе с хлоридом и сульфатом аммония экстракция ионов металлов незначительна. Введение неорганических кислот приводит к протонированию синтамида-5 и извлечению ионов металлов по анионообменному механизму в виде хлоридных ацидокомплексов. Например, для таллия(III) механизм экстракции можно изобразить следующим уравнением:



где $L = C_nH_{2n+1}C(O)NH(C_2H_4O)_mH$.

Таблица 1.7 – Экстракция ионов металлов в системах вода – синтамид-5 – высаливатель – неорганическая кислота.

Металл	Экстракционная система			
	HCl [50]	(NH ₄) ₂ SO ₄ [49]	NH ₄ Cl [52]	
		HCl	HCl	H ₂ SO ₄
Hg(II)	< 20%*	40 %(< 2,5M)	-**	-
Tl(III)	количеств. (> 2 M)	количеств. (1,5 – 2,5 M)	96 % (1,2 M)	количеств. (1,75 – 2,0M)
Fe(III)	30% (3 M)	30%(< 2,5 M)	40% (2,0 M)	27% (< 2,0 M)
Zn (II)	21% (2 – 3 M)	35 %(< 2,5 M)	-	30% (< 2,0 M)
Ga (III)	< 20%	-	< 20 % (2 M)	количеств. (0,4 – 1,0 M)
Cu (II)	-	-	< 20 % (2 M)	-
Cd (II)	< 20%	-	55 % (2 M)	-
Sn (II)	47 % (3 M)	-	-	87% (1,75 – 2,0M)
Ni (II)	-	-	42 % (2 M)	45% (< 2,0 M)

* степень извлечения, % (интервал кислотности); ** нет данных

Особенностью синтамида-5 является возможность получения расслаивающихся систем с неорганическими кислотами без введения солей, однако, экстракция изученных ионов металлов в указанных системах незначительная.

Экстракция в системах на основе синтанолов

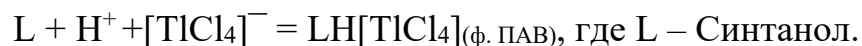
Результаты исследования растворимости в системах с синтанолами свидетельствуют, что минимальная концентрация соли требуется для получения расслаивающихся смесей в системах с Na_2SO_4 , максимальная – в системах с KCNS . Область двухфазного жидкого равновесия существует в достаточно узком интервале кислотности, вследствие протонирования молекул ПАВ и последующей гомогенизации расслаивающихся смесей.

Таблица 1.8 – Экстракция ионов металлов в системах вода – синтанол – высаливатель – неорганическая кислота

Металл	Синтанол АЛМ-10		Синтанол ДС-10
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ [54]	$\text{KSCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$ [55]	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ [54]
Tl(III)	83% (0,1–3,0 M)*	-**	80 % (0,4 M)
Co (II)	-	количеств. (> 0,03 M)	-
Fe(III)	48% (0,7 M)	94 % (0,05 M)	<20 % (0,7 M)
Sc (III)	22% (0 M)	77 % (0,015 M)	<20 % (0,7 M)
Zr (IV)	43% (0 M)	-	-
Zn (II)	-	количеств. (0,02 M)	-
Cd (II)	-	50 % (0,01 M)	-
Sn (II)	-	83 % (0,14 M)	-

* степень извлечения, % (интервал кислотности); ** нет данных

Данные по экстракции катионов металлов представлены в таблице 1.8. Металлы, способные к образованию ацидокомплексов экстрагируются по анионообменному механизму с участием протонированной формы ПАВ при низких концентрациях HCl :



Для количественного извлечения хлоридных ацидокомплексов изученных металлов требуется более высокая концентрация кислоты, введение которой ограничено узким интервалом кислотности, в котором сохраняется расслаивание.

В системах на основе синтанола более эффективной является экстракция ионов металлов из тиоцианатных растворов по сравнению с хлоридными. Однако, из-за невысокой высаливающей способности тиоцианат-иона система синтанол АЛМ-10 – тиоцианат калия – вода имеет ряд недостатков, ограничивающих ее использование в экстракции, в том числе, большой расход тиоцианата.

1.3.2 Экстракция в присутствии органических реагентов

Другая возможность извлечения металлов в фазу ПЭГ основана на введении в систему водорастворимых реагентов, образующих комплексы с ионами металлов [22, 117, 126]. Значительное содержание воды в фазе полимера обуславливает ее отличие от обычных органических растворителей – способность гидратировать гидрофильные группы экстрагируемых соединений. В то же время, вследствие высокой степени упорядочения воды вокруг полимерных цепей, энтропийно выгодными оказываются гидрофобные взаимодействия между CH_2CH_2 -группами ПЭГ и неполярными группами молекул органических реагентов и их комплексов [22], однако использование ПЭГ для экстракции возможно только в присутствии высаливателя. Замена ПЭГ на оксиэтилированные ПАВ, имеющие относительно низкую температуру помутнения, позволяет существенно расширить возможности метода, как уже отмечалось ранее. В таблице 1.9 приведены примеры использования оксиэтилированных ПАВ для определения ионов металлов и неорганических ионов в различных объектах.

Таблица 1.9 – Использование индивидуальных ПАВ в анализе веществ различной природы

Аналит	Система	Объект	Реагент	Метод анализа	
Ti	Triton X-114 / NaCl/ H ₂ O	Вода	-	ИСП-МС	[127]
Cd	Triton X-114 / NaNO ₃ / H ₂ O	Петрушка	Дифенилкарбазон	ААС	[128]
Sb, Sn, Tl	Triton X-114 / H ₂ O	Еда и вода	Пиридилазонафтол	ИСП-ОЭС	[129]
UO ₂ ²⁺ , Th, La	Triton X-114 / NaCl/ H ₂ O	Стандартный образец	Цианекс 301	ИСП-АЭС	[130]
V (V), V (IV)	TritonX-114 / NaNO ₃ / H ₂ O	Растительны-е масла и уксус	СафранинТ	СФ	[131]
Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺	TritonX-114 / H ₂ O	Вода	КІ + метиловыйзеленый	АФС	[132]
	Triton X-114 / H ₂ O	Вода, рыба	Дитизон	ААС	[133]
Te	Triton X-114 / H ₂ O	Вода, почва	Пирролидин-дитиокарбаматаммония	ААС	[134]
PO ₄ ³⁻	Triton X-114 / H ₂ O	Вода	Молибдатаммония	СФ	[135]
Cu (II)	TritonX-114 / KCl/ H ₂ O	Напитки	сафранин Т + пирогаллол	СФ	[136]
Gd (III)	TritonX-114 / KI / H ₂ O	Моча, синтетические образцы	Кверцетин	СФ	[137]
Hg (II)	TritonX-114 / H ₂ O	Вода	Бензил (пиридин-2-ил) метилдитионат	СФ	[138]
Cu (II)	Tergitol 15-s-7 / Na ₂ SO ₄ / H ₂ O	Вода	2-амино-бензоилгидразон	ААС	[139]
Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺	TritonX-114 /CTAB/ H ₂ O	Морепродукты	Сополимерна основе 2-гидразинобензотиазола	СФ	[140]
Ni	Triton X-114 / H ₂ O	Моча	Парааминофенол	СФ, ААС	[141]
Mo (VI)	Triton X-100 /салицилат натрия/ H ₂ O	Вода, фармацевтические препараты	Ионная жидкость DHMPhB	СФ	[142]

Продолжение таблицы 1.9

Аналит	Система	Объект	Реагент	Метод анализа	
Fe (III)	Triton X-114 / Na ₂ SO ₄ / H ₂ O	Пищевые продукты	4-(2-(2,4-диоксопентан-3-илиден) гидразинил)-2-гидроксibenзойная кислота	СФ	[143]
Bi	TritonX-100/ KI/ H ₂ O	Вода, почва	Триоктиламин + KI	СФ	[144]
Ag	TritonX-114 / H ₂ O	Вода	Диэтилдитиокарбамат натрия	ААС	[145]
As (III), As (V)	Triton X-114 / H ₂ O	Стандартный образец	Пирролидин-дитиокарбамат аммония	ИСП-ОЭС	[146]
Zr (IV)	TritonX-100 / H ₂ O	Биологические объекты	8-гидроксифинолин	ИСП-МС	[147]
Cd, Pb	TritonX-114 / H ₂ O	Желчные камни	-	ААС	[148]
Sb (V), Sb (III)	Triton X-114 / H ₂ O	Вода	L-цистеин	ААС	[149]
Zn	Triton X-114 / H ₂ O	Кровь	1-(2-пиридил-азо)-2-нафтол	ААС	[150]
V (V)	Triton X-100 / H ₂ O	Вода	1-(2-тиазолил-азо)-2-нафтол	СФ	[151]
Наночастицы Ag, Au	Triton X-114 / Na ₂ S ₂ O ₃ / H ₂ O	Вода	-	РФА	[152]
Наночастицы Au	Triton X-114 / NaNO ₃ / H ₂ O	Вода	-	СФ	[153]
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	Triton X-114 / NH ₄ Cl/ H ₂ O	Молоко, напитки	3,6-бис(диметил-амино)акридин	СФ	[154]
Ru (III)	Triton X-114 / [C ₆ mim][2MBT] / H ₂ O	Вода	-	ААС	[155]
Cr (VI)	TritonX-100 / H ₂ O	Еда	Дифенилкарбазид	ИКС	[156]
Cr (III), Cr (VI)	TritonX-114 / H ₂ O	Стандартные растворы	8-гидроксифинолин	ААС	[157]
UO ₂ ²⁺	TritonX-114 / C ₄ mimNTf ₂ / H ₂ O	Вода	модифицированные Cd-Zn квантовые точки	РФА	[158]

Продолжение таблицы 1.9

Аналит	Система	Объект	Реагент	Метод анализа	
Ni (II)	Triton X-100 / H ₂ O	Вода	1-[(5-бензил-1,3-тиазол-2-ил)дiazе-нил]нафталин-2-ол	СФ	[159]
Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺	Tween 20 / SDS/ H ₂ O	Рыба	Тиофен-2,5-дикарбоновая кислота	СФ	[160]
IO ₃ ⁻	TritonX-114/ KCl/ H ₂ O	Молочные продукты	Акридиновый оранжевый	СФ	[161]
Sn, Sb	PONPE 7.5 / CTAB/ KNO ₃ / H ₂ O	Еда, напитки	Морин	ААС	[162]
Ag (I), Cd (II)	PONPE / NaCl/ H ₂ O	Орехи, овощи	Сафранин Т	ААС	[163]
Sb (III)	Tween 80 / SDS/ H ₂ O	Напитки	4-(2-тиазолил-азо)резорцин	ААС	[164]
Th (IV)	CTAB / Triton X-114 / H ₂ O	Вода	Хинализарин	СФ	[165]
V	Triton X-114 / H ₂ O	Вода	2-(5-бромпиридил-азо)-5-(диэтил-амино)фенол	ААС	[166]
As	Triton X-114 / H ₂ O	Кукуруза, рис	диэтилдитио-фосфат	АФС	[167]
V (V), Mo (VI)	PONPE7.5/ H ₂ O	Молоко ово- щи, продукты питания	Нильский синий А	ААС	[168]
UO ₂ ²⁺	TritonX-114 / H ₂ O	Стандартные образцы	салициловая кис- лота + о- диаминобензол	РФА	[169]
Sb (III), Se (IV)	PONPE/ H ₂ O	Еда	Нейтральный красный	ААС	[170]
Nd, Sm, Eu	TritonX-114 / CTAB/ H ₂ O	-	-	ИСП- МС	[171]
Cd, Pb, Cu	Triton X-114 /H ₂ O	Озерная вода, рыба	Дитизон	ААС	[172]
Sb	TritonX-114/ KJ/ H ₂ O	Питьевая вода	Аскорбиновая кислота	СФ	[173]
Pb (II)	L44 / H ₂ O	Рыба, шпинат	-	ААС	[174]
Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho	CTAB / Tri- tonX-114 / KJ/ H ₂ O	Почва	Ализарин красный S	ИСП- ОЭС	[175]

Продолжение таблицы 1.9

Аналит	Система	Объект	Реагент	Метод анализа	
Co	H ₂ O/Синтанол АЛМ- 10/(NH ₄) ₂ SO ₄	Вода	нитрозо-R-соль	СФ	[176]
	H ₂ O/Синтанол ДС-10/NaCl	Вода	ПАН	СФ	[177]
	H ₂ O/оксифосБ /(NH ₄) ₂ SO ₄	Вода	ПАН	СФ	[178]

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия, ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, СФ – спектрофотометрия, АФС – атомно-флуоресцентная спектроскопия, РФА – рентгенофлуоресцентный анализ, ИКС – инфракрасная спектроскопия

Растворимость в воде образующегося экстракта позволяет успешно сочетать экстракцию с различными методами аналитического определения ионов металлов – атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопией, спектрофотометрией и другими. В ряде случаев с целью увеличения электропроводности экстракта помимо неионных ПАВ используют введение ионных ПАВ или ионных жидкостей [140, 142, 160, 171]. В последние годы разработаны методы интенсификации процесса экстракции ультразвуком [136, 162, 163, 168], а также метод микроэкстракции в точке помутнения [133, 144], что дополнительно увеличивает экспрессность метода и его аналитические возможности.

1.4 Системный подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров

Обзор литературы показал, что системы на основе ПАВ широко используются для концентрирования различных по природе веществ, в том числе и ионов металлов. Возможность варьирования строения ПАВ, используемых комплексообразователей и условий проведения экстракции, позволяет разработать эффективные экологобезопасные методы экстракционного извлечения ионов металлов, поэтому перспективность разработки новых систем на основе доступных и недорогих оксиэтилированных ПАВ не вызывает сомнений.

Наиболее универсальным способом получения расслаивающихся систем на основе ПАВ является высаливание их неорганическими солями при комнатной или более высокой температуре. Выбор оптимальных температурно-концентрационных параметров процесса при этом целесообразно осуществлять, используя фазовые диаграммы систем вода – ПАВ – высаливатель.

Для выбора концентрационных параметров экстракции в изотермических условиях традиционно определяют бинодальную кривую методом изотермического титрования, или бинодальную кривую и ноды области расслоения химическим анализом равновесных фаз. О.С. Кудряшовой, А.Е. Лесновым и соавторами [11–13, 15] для исследования фазовых равновесий в системах вода – ПАВ – высаливатель использован изотермический метод сечений, который позволил определить не только положение нод области расслоения, но и положение предельной ноды монотектического равновесия, что важно при оптимизации условий экстракции из концентрированных растворов и рассолов. Помимо этого, метод сечений позволяет упростить исследование фазовых равновесий и получить полную изотермическую фазовую диаграмму. Возможность использования метода сечений для получения фазовых диаграмм доказана на примере технических ПАВ различных классов. Полученные результаты позволяют предложить алгоритм разработки экстракционных систем с определенным ПАВ в изотермических условиях, который включает следующие этапы:

1. Эмпирическая оценка возможности образования расслаивания с различными высаливателями. Оценка осуществляется путем многократного добавления кристаллической соли к растворам ПАВ при периодическом перемешивании вплоть до образования расслаивания или насыщения раствора солью.

2. Изучение фазовых равновесий в системах вода – ПАВ – неорганические соли, выбранные в результате эмпирической оценки. На данном этапе выбираются системы наиболее приемлемые для осуществления экстракции и на основании фазовой диаграммы определяются оптимальные концентрационные параметры процесса. В качестве критериев выбора соли обычно используется площадь области расслаивания, способность ионов соли участвовать в процес-

сах экстракции в качестве дополнительного реагента (например, галогенид- или тиоцианат-ионы).

3. Исследование устойчивости расслаивания к действию кислот и оснований, что определяет возможные механизмы извлечения ионов металлов, и исследование экстракционной способности системы.

Как отмечалось ранее, осуществление экстракции при температуре выше комнатной имеет ряд преимуществ, однако при разработке новых экстракционных систем помимо выбора оптимальных концентрационных параметров необходимо определить приемлемый высаливатель и температуру процесса. Для этого необходимо иметь эффективный и простой в экспериментальной реализации метод оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении ПАВ, а также методологию исследования фазовых равновесий систем вода – ПАВ – неорганическая соль в широком интервале температур.

Учеными Саратовской школы физико-химического анализа предложена и апробирована методология исследования фазовых равновесий в тройных системах неорганическая соль – бинарный растворитель и разработана обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – бинарный растворитель, которая обобщена в докторских диссертациях К.К. Ильина [179] и Д.Г. Черкасова [180]. А.М. Елоховым и соавторами в результате обобщения имеющихся экспериментальных данных и исследования новых систем с применением методологии разработанной К.К. Ильиным и Д.Г. Черкасовым предложена обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры и доказаны отдельные варианты этой схемы [181]. Обе схемы имеют аналогичные фрагменты, что свидетельствует о единой природе процессов вызывающих расслаивание в системах с ПАВ и бинарными растворителями, однако возможность образования мицелл молекулами ПАВ и более сложный характер взаимодействия между компонентами приводит к появлению новых типов фазовых диаграмм в случае систем с ПАВ.

На основании анализа фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль и схем их топологической трансформации в диссертации А.М. Елохова описан способ оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении ПАВ, основанный на исследовании и анализе политермы сечения призмы состава с постоянным содержанием ПАВ. В отличие от используемых до этого методов, способ, предложенный А.М. Елоховым, учитывает не только фазовое равновесие «раствор $\leftrightarrow$ расслаивание», но равновесия с участием твердых фаз, что позволяет определить минимальную или максимальную температуру, при которой неорганическая соль влияет на двойную систему ПАВ – вода, и предварительно определить вариант схемы топологической трансформации системы с изменением температуры [182].

Полученные результаты позволили предложить алгоритм оптимизации температурно-концентрационных параметров процессов экстракции в системах вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль заключающийся в следующем [14]:

1. Теоретический анализ строения ПАВ и экспериментальное определение его свойств (температуры НКТР и вычисление ГЛБ).
2. Обоснованный подбор солей и экспериментальная оценка их высаливающей способности. Выбор оптимального высаливателя на основании требований, предъявляемых к экстракционной системе.
3. Исследование фазовых равновесий в системе вода – оксиэтилированный ПАВ – высаливатель и выбор оптимальной температуры осуществления экстракции.
4. Построение изотермы растворимости системы при выбранной температуре, оптимизация концентрационных параметров экстракции в системе.
5. Исследование устойчивости расслаивания к действию кислот и оснований, что определяет возможные механизмы извлечения ионов металлов, и исследование экстракционной способности системы.

Описанный выше подход позволяет не только осуществлять выбор высаливателя и оптимизацию условий экстракции для ПАВ заданного строения, но

и позволяет подобрать ПАВ для заданного состава раствора (матрицы), содержащей выделяемый элемент. Реализация обоих подходов продемонстрирована в диссертации А.М. Елохова [14] на примере выбора оптимального высаливателя для бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия при температуре выше комнатной и подбора ПАВ для извлечения борной кислоты из растворов, содержащих хлорид, сульфат или нитрат магния.

Несмотря на ряд достоинств, среди которых следует выделить упрощение процесса разработки новых экстракционных систем и сокращение количества экспериментальных исследований, описанный системный подход требует дальнейшего развития, в том числе:

1. Разработки методологии количественной оценки всаливающей-высаливающей способности неорганических солей в отношении ПАВ, имеющей, в том числе, предсказательную функцию.

2. Экспериментальное доказательство вариантов и отдельных элементов обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль.

3. Исследование экстракционной способности ПАВ, в том числе установление механизмов экстракции, связи строения ПАВ и его экстракционной способности, роль высаливателя, температуры и других факторов.

В настоящей работе, на примере изучения закономерностей высаливания технических оксиэтилированных нонилфенолов, разработке новых экстракционных систем и изучения их экстракционной способности, расширяются возможности системного подхода и частично предлагаются решения обозначенных выше проблем.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика используемых веществ и растворов

В работе использованы промышленно выпускаемые ПАВ – неонол АФ 9-12, неонол АФ 9-25, синтанол ДС-10 и синтанол АЛМ-10.

Неонол АФ-9-12 и АФ-9-25 (ТУ 2483-077-05766801-98) – оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримера пропилена, $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, $n = 12$ для неонола АФ 9-12, $n = 25$ для неонола АФ 9-25. Неонол АФ 9-12 представляет собой вязкую прозрачную жидкость, температура застывания 13–17°C, неонол АФ 9-25 твердое белое вещество. Состав: основное вещество не менее 98%, вода не более 0,5%, полиэтиленгликоль не более 1,5%.

Область применения: интенсификация нефтедобычи, в текстильной, целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей промышленности, в составе смазочно-охлаждающих, гидравлических и других технологических жидкостей, в черной металлургии, в качестве активной основы для моющих средств технического назначения.

Токсичность: малотоксичен, 4 класс опасности.

Синтанол ДС-10 и АЛМ-10 (ТУ 2483-016-71150986-2012) – моноалкилполиэтиленгликоли, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, $n=10–18$ для синтанола ДС-10, $n = 10–13$ для синтанола АЛМ-10. Представляют собой белую или желтоватую пасту, хорошо растворимую в воде. Состав: основное вещество – 99,0 %, воды – 0,5 %, зольность – 0,2 %, железо – 0,005 %.

Область применения: активная основа моющих средств, смачиватель, эмульгатор, обезжириватель сырой шерсти и металлических поверхностей.

Токсичность: малотоксичен, 4 класс опасности.

Неорганические соли квалификации ч.д.а. и х.ч. (см. таблицу 3.1). Контроль чистоты осуществлялся по растворимости соли в воде при 25°C, контроль содержания кристаллизационной воды осуществляли термogrавиметрически и по растворимости. В случае необходимости осуществляли очистку солей перекристаллизацией.

Таблица 3.1 – Неорганические соли, использованные в исследовании.

Соли натрия	NaCl, NaI·2H ₂ O, NaBr, Na ₂ SO ₄ , Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O, NaNO ₃
Соли калия	K ₂ SO ₄
Соли аммония	(NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ SCN, NH ₄ F
Соли магния	MgSO ₄ ·7H ₂ O, MgCl ₂ ·6H ₂ O
Соли алюминия	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O, AlCl ₃ ·6H ₂ O
Соли бария	BaCl ₂ ·2H ₂ O

Соли для экстракции ионов металлов: CuSO₄·5H₂O, CoSO₄·7H₂O, CdSO₄·H₂O, ZnSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, Ga₂(SO₄)₃, In₂(SO₄)₃ квалификации х.ч. Растворы с концентрацией 0,1 М готовили растворением точной навески соли в воде. В ряде случаев с целью подавления гидролиза вводили раствор серной кислоты. Раствор сульфата таллия (III) готовили растворением оксида таллия (III) в концентрированной серной кислоте с последующим разбавлением полученного раствора дистиллированной водой.

Органические комплексообразующие реагенты: арсеназоI, арсеназоIII, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, нитрозо-R-соль, сульфарсазен, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, метиленовый голубой, ксиленоловый оранжевый, хромазу-ролS, эриохром черный Т, бриллиантовый зеленый, дитизон, хромпиразолI, торон, алюминон; хромовый темно-синий квалификации ч.д.а. Растворы с концентрацией 10⁻³ М готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде или этаноле.

Неорганические кислоты: хлороводородная (ρ=1,178 г/мл), серная (ρ=1,84 г/мл) квалификации ч.д.а. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированной кислоты.

Гидроксид натрия. Растворы с различной концентрацией готовили растворением навески реактива квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде.

Аммиак концентрированный. Растворы с различной концентрацией готовили разбавлением реактива квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Растворы с концентрацией 0,025М готовили из стандарт-титра.

Ацетатный буферный раствор $pH = 4,68$ (86 мл CH_3COOH (конц.), 136 г CH_3COONa на 1 л раствора).

Аммиачный буферный раствор $pH = 9-10$ (80 г NH_4Cl , 100 мл водного NH_3 (конц.) на 1 л раствора).

Уротропиновый буферный раствор $pH = 5,4$ (20% водный раствор уротропина).

Индикаторы: сульфосалициловая кислота (10%), ксиленоловый оранжевый (0,1%), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (0,1%), эриохром черный Т (1:100).

2.2 Оборудование

1. Весы лабораторные ВК-1500.
2. Весы аналитические ВРЛ-200.
3. Термостат MLW U15^С.
4. Рефрактометр ИРФ-454Б2М.
5. Иономер Мультитест-ИПЛ01.
6. Спектрофотометры СФ-2000, Unico-1201.

2.3 Методы исследований фазовых равновесий

Все исследованные системы вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль являются псевдотрехкомпонентными, так как используемые технические ПАВ являются смесью гомологов и содержат технологические примеси. При графическом изображении диаграмм растворимости и проведении расчетов за вершину, отвечающую ПАВ принят технический продукт, без пересчета на чистое вещество. Все диаграммы растворимости построены в массовых процентах, температура выражена в градусах Цельсия ($^{\circ}C$).

При изучении растворимости в системах вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль использована методология политермического исследования фазовых диаграмм тройных систем разработанная Саратовской школой физико-химического анализа [180].

2.3.1 Оценка высаливающей способности неорганических солей при комнатной температуре

Оценку высаливающей способности неорганических солей при комнатной температуре осуществляли методом изотермического титрования [183]. Раствор ПАВ различной концентрации титровали раствором соли с концентрацией близкой к насыщенной. При появлении устойчивой опалесценции титруемого раствора считали, что высаливатель образует расслаивающуюся систему с исследуемым ПАВ. Все расчеты осуществляли в массовых процентах, взвешивание производили на лабораторных весах с погрешностью $\pm 0,1$ г. Массы титруемых растворов и добавляемого титранта подбирали таким образом, чтобы погрешность определения растворимости не превышала 1,0 мас. %.

2.3.2 Изотермический метод сечений

Для построения изотермических фазовых диаграмм использовали метод сечений, разработанный Р.В. Мерцлиным [184–188].

Сущность метода заключается в определении при заданной температуре какого-либо точного и легко измеримого физического свойства жидкой фазы смесей, приготовленных из компонентов системы. Смеси должны находиться в некотором сечении треугольника состава. График строится по данным о величине физического свойства и составе смесей, связывая эти величины. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная кривая, а точки пересечения кривых указывают на состав смесей, находящихся в данном сечении и лежащих на границе полей фазовых областей. Определив по графику состав, изображаемый каждой из таких точек, их переносят на соответствующее сечение диаграммы состава системы и строят изотермическую диаграмму растворимости системы.

Исследуемым физическим свойством был выбран показатель преломления вследствие того, что он обладает хорошей чувствительностью по отношению к изменению концентрации, его определение быстро выполнимо, а также не требует больших количеств анализируемой фазы. Герметично закрытые пробирки

со смесями (по 5,0000 г при точности взвешивания на аналитических весах $\pm 0,0002$ г) выдерживали в термостате до установления равновесия (не менее 3 часов), что было подтверждено постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Отсчет значений показателя преломления производили для двух-трех проб одного раствора. Принятое значение было средним из приведенного количества измерений.

2.3.3 Визуально-политермический метод

Для политермического изучения растворимости использовали визуально-политермический метод, основы которого заложены В.Ф. Алексеевым [189]. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании или охлаждении смесей заданного состава. К преимуществам данного метода относится высокая точность определения температуры фазового перехода, возможность работы с небольшими количествами веществ, возможность определения растворимости для систем, которые невозможно исследовать аналитическими методами. Недостатками метода является невозможность определения состава равновесных фаз и возможность субъективных ошибок, вносимых экспериментатором при визуальном наблюдении. Другим недостатком является непригодность метода для исследования непрозрачных и сильноокрашенных жидкостей, однако простота метода компенсирует указанные недостатки [180].

Эксперимент осуществляли следующим образом. Смеси трех компонентов, состав которых изменялся по определенным сечениям концентрационного треугольника, готовили взвешиванием в стеклянных ампулах на аналитических весах с погрешностью $\pm 0,0002$ г. После запаивания ампулы помещали в термостатируемый стакан и нагревали со скоростью $1^{\circ}\text{C}/5$ мин. периодически встряхивая содержимое ампул. Вблизи температуры фазового перехода скорость нагрева уменьшали. В качестве теплоносителя использовали глицерин.

Температуру образования второй жидкой фазы фиксировали по появлению устойчивой опалесценции, не исчезающей при интенсивном встряхивании ам-

пулы. Каждое значение температуры являлось результатом 2–3 повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

По результатам исследований каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов смеси (или смеси двух компонентов с постоянным соотношением). Используя полученные политермы, методом графической интерполяции строили изотермические фазовые диаграммы. Относительная погрешность определения растворимости не превышала $\pm 0,5\%$.

2.3.4 Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры

Закономерности трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры устанавливали, используя метод топологической трансформации, реализация которого для вывода Р-Т-х-диаграмм тройных систем разработана В.М. Валяшко[190]. На треугольнике состава тройной системы АВС из одной вершины (например, А) строят ряд сечений на противоположащую сторону ВС (см. рисунок 2.1а), которые рассматриваются как псевдобинарные системы. При этом крайними членами указанного ряда сечений являются бинарные системы АВ и ВС. Используя известную систематику типов фазовых диаграмм бинарных систем, определяют строение фазовых диаграмм полученных псевдобинарных систем и получают набор фазовых диаграмм, включая граничные варианты, описывающих закономерности их трансформации.

Возможность использования метода для вывода фазовых диаграмм тройных систем неорганическая соль – бинарный растворитель доказана Д.Г. Черкасовым [180]. На концентрационном треугольнике проводят сечения, которые являются псевдобинарными системами. Затем выводят или изучают экспериментально политермические фазовые диаграммы полученных псевдобинар-

ных систем, являющихся разрезами температурно-концентрационной призмы состава (см. рисунок 2.1б).

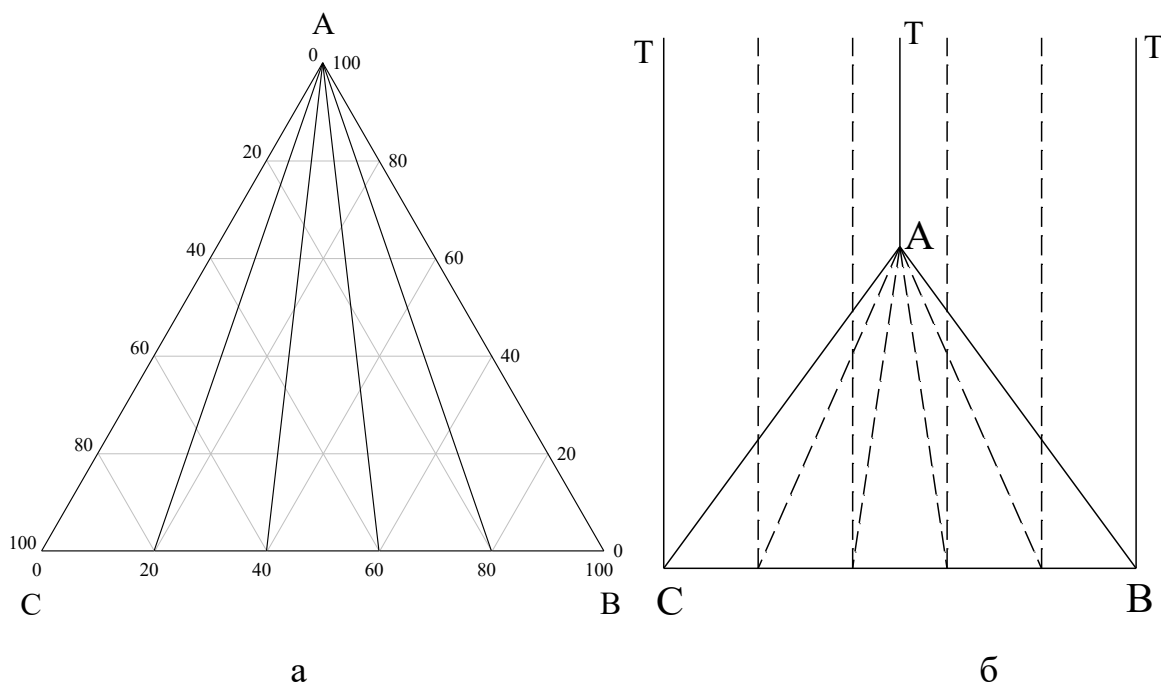


Рисунок 2.1 – Применение метода топологической трансформации для вывода диаграмм тройных систем.

Совокупность полученных фазовых диаграмм псевдобинарных систем образуют объемную фазовую диаграмму псевдотрехкомпонентной системы. Затем, на основании полученных данных, строят изотермические разрезы температурно-концентрационной призмы при выбранных температурах, в том числе отвечающих граничным состояниям. Практически для этих построений используют политермические диаграммы псевдобинарных сечений тройной системы. Полученная последовательность изотермических разрезов будет представлять схему топологической трансформации фазовой диаграммы псевдотройной системы с изменением температуры.

2.4 Осуществление экстракции

2.4.1 Исследование влияния неорганических кислот и оснований на фазовое состояние системы

Влияние кислотности среды на фазовое состояние системы изучали в градуированных пробирках с притертыми пробками. В градуированные пробирки помещали расчетные количества высаливателя (сульфата натрия или аммония,

или хлорида натрия), раствора ПАВ с концентрацией 250 г/л, 5 моль/л растворов хлороводородной или серной кислоты и доводили объем дистиллированной водой до 20 мл. Если система изучалась при комнатной температуре, то пробирку встряхивали в течение 1 минуты и оставляли до установления равновесия. Если система изучалась при более высокой температуре, то пробирки термостатировали при заданной температуре в течение 15–30 мин., после чего охлаждали до комнатной температуры.

После установления равновесия фиксировали фазовое состояние системы и относительный объем фазы ПАВ как отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы.

2.4.2 Исследование распределения ионов металлов

Для осуществления экстракции при комнатной температуре в делительную воронку вносили расчетные количества высаливателя (сульфата натрия или аммония), раствора ПАВ с концентрацией 250 г/л, 2 мл 0,1 моль/л раствора соли металла, если требовалось, вводили рассчитанный объем раствора комплексообразователя, создавали необходимую кислотность введением 5 моль/л растворов хлороводородной или серной кислоты и доводили объем дистиллированной водой до 20 мл. Полученную смесь встряхивали до полного растворения соли, после установления равновесия водную фазу отделяли и определяли содержание катиона металла комплексонометрическим титрованием [191, 192].

Экстракцию при 60°C осуществляли в градуированных пробирках с притертой пробкой. Подготовленную смесь общим объемом 20 мл и содержащую 3,0 г высаливателя (сульфата аммония или хлорида натрия), 4 мл раствора ПАВ (250 г/л), 2 мл раствора соли металла (0,1 моль/л), расчетного объема хлороводородной или серной кислоты и, если требовалось, раствора комплексообразователя, перемешивали до полного растворения соли, затем выдерживали в термостате до установления равновесия, после чего пробирку охлаждали проточной водой и отделяли водную фазу, которую анализировали на содержание катиона металла [191, 192].

2.4.3 Спектрофотометрические исследования

Методика исследования распределения органических комплексообразующих реагентов, условия получения спектров, методика спектрофотометрического определения свинца с сульфарсазеном описаны в разделе 5.3.

Для определения состава комплексного соединения свинца с сульфарсазеном, а также его константы нестойкости использовались стандартные методы [193, 194].

ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСАЛИВАНИЯ НЕИОННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ

Первым этапом разработки экстракционных систем на основе ПАВ является выбор высаливателя, который может осуществляться путем качественной или количественной оценки высаливающей способности неорганических солей в политермических или в изотермических условиях.

3.1 Методология оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ

Оценку высаливающей способности солей в политермических условиях по отношению к оксиэтилированным ПАВ рекомендуется осуществлять, анализируя политерму сечения треугольника состава системы вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, содержащего фиксированное количество ПАВ, обычно 5–10 мас.% ПАВ. Указанное сечение позволяет проследить основные фазовые переходы, возможные в исследуемых системах ($L \leftrightarrow L_1+L_2$, $L+S \leftrightarrow L_1+L_2$ и $L+S \leftrightarrow L_1+L_2+S$), при этом политерма, построенная в координатах температура расслоения как функция моляльной концентрации соли, позволяет определить высаливающую способность соли или ионов соли, после соответствующей математической обработки результатов [182, 195]. Как будет показано далее, концентрация ПАВ, выбранная для построения политермы, не играет существенной роли, однако она не должна быть слишком высокой, так как возрастающая с ростом концентрации ПАВ вязкость увеличивает ошибку определения температуры расслоения.

Вид политермы указанного сечения в зависимости от варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль различен. Системам, включающим двойную подсистему, вода – ПАВ гомогенную во всем интервале жидкого состояния, соответствуют политермы изображенные на рисунке 3.1а. Политерма систем, включающих соль, обладающую только высаливающим действием, содержит два участка: 1–2 – участок высаливания и участок 2–3, отвечающий температу-

ре образования области монотектического равновесия. Участок политермы 2–3, характеризует минимальную температуру, при которой соль влияет на растворимость ПАВ в данном сечении фазовой диаграммы. Политерма для систем, включающих соль, обладающую слабым высаливающим действием, состоит из трех ветвей. Ветви 1–4 отвечает процесс высаливания, обусловленный действием анионов, а ветви 4–5, вследствие увеличения концентрации соли в растворе, доминирующим становится обусловленное действием катиона высаливание, которое сохраняется вплоть до насыщения и образования области монотектического равновесия, которой отвечает участок 5–6. Точка 4, отвечающая переходу от высаливающего действия к всаливающему, соответствует минимальной температуре, при которой соль влияет на растворимость в ПАВ в изученном сечении.

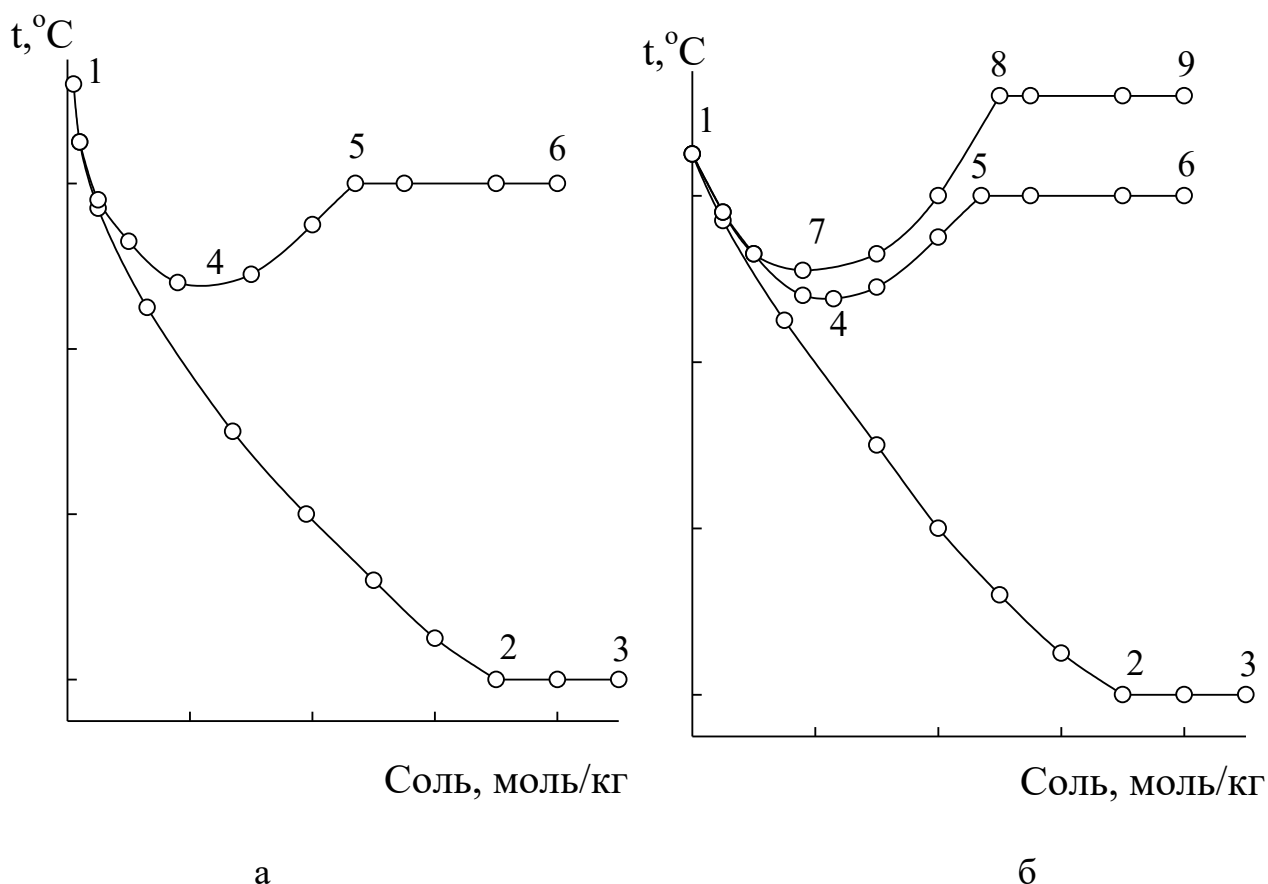


Рисунок 3.1 – Типичный вид политерм изоконцентрационных сечений систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль.

Системам, включающим двойную подсистему, вода – ПАВ с НКТР, соответствует политермы изображенные на рисунке 3.1б. В целом они подобны

описанным ранее, за тем исключением, что точка 1 отвечает температуре расслоения раствора ПАВ без неорганической соли, в то время как на рисунке 3.1а участки 1–2 и 1–4 асимптотически приближаются к оси ординат, так как двойная система вода – ПАВ для таких систем является гомогенной во всем интервале жидкого состояния. Политерма 1–2–3 отвечает варианту систем, включающих соль, обладающую только высаливающим действием, политерма 1–4–5–6 и 1–7–8–9 – системам, включающим соль, обладающую слабым высаливающим действием.

Оценку высаливающей способности можно проводить двумя способами:

1. Качественную и количественную оценку осуществляют, используя участки политерм 1–2, 1–4 и 1–7 в зависимости от варианта схемы топологической трансформации. Критерием качественной оценки служит концентрация соли, достаточная для образования расслаивания, при фиксированной температуре. Очевидно, чем меньше концентрация, тем выше высаливающая способность соли. С целью количественной оценки высаливающей способности проводят математическую обработку соответствующих участков политерм.

2. Качественную оценку можно осуществлять также по минимальной температуре, при которой соль влияет на растворимость ПАВ. Очевидно, чем ниже указанная температура, тем выше высаливающая способность соли.

В любом случае в качестве исходных экспериментальных данных используется политерма изоконцентрационного по ПАВ сечения. С целью апробации описанных подходов и возможности их применения при выборе высаливателя для экстракции произведена оценка высаливающей способности неорганических солей непреходных металлов и аммония по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неонолы АФ 9-12 и АФ 9-25) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам ДС-10 и АЛМ-10). Экспериментальные данные по высаливающей способности неорганических солей в отношении синтанола ДС-10 взяты из работ [196, 14].

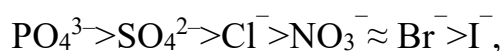
3.2 Высаливающая способность неорганических солей в отношении неионных оксиэтилированных ПАВ в политермических условиях

Оценку высаливающей способности неорганических солей осуществляли путем построения политерм изоконцентрационных сечений, содержащих 5 мас.% неонола АФ 9-12, синтанола АЛМ-10 или синтанола ДС-10, или 4,3 мас.% неонола АФ 9-25 и переменное количество неорганической соли. Меньшая концентрация неонола 9-25 взята для обеспечения равенства мольных долей оксиэтиленовых фрагментов с молекулой неонола 9-12. Полученные политермы представлены на рисунках 3.2–3.4 [195, 197].

3.2.1 Качественная оценка высаливающей способности

Суммарное действие неорганических солей на оксиэтилированные ПАВ в водных растворах определяется природой ионов соли: анион оказывает высаливающее действие, а катион – всаливающее, при этом величина эффекта пропорциональна энергии гидратации иона [182], поэтому сравнивалось влияние катиона и аниона соли на ее высаливающую способность. Так как высаливающая способность может меняться с изменением температуры необходимо проводить оценку в максимально широком температурном интервале, в идеале от температуры, отвечающей расслоению раствора ПАВ без высаливателя, до минимальной температуры, при которой соль влияет на растворимость ПАВ. В таблицах 3.1 и 3.2 в качестве примера приведена высаливающая способность при 70°C. Для адекватного сравнения действия ионов принято допущение, что всаливающее действие катиона натрия равно нулю.

Роль аниона показана на примере солей натрия. Высаливающее действие анионов уменьшается в ряду:



что коррелирует с абсолютной величиной их энергии Гиббса гидратации, представленной в таблице 3.1. Увеличение температуры приводит к сближению политерм, что свидетельствует о минимизации влияния природы соли на температуру помутнения.

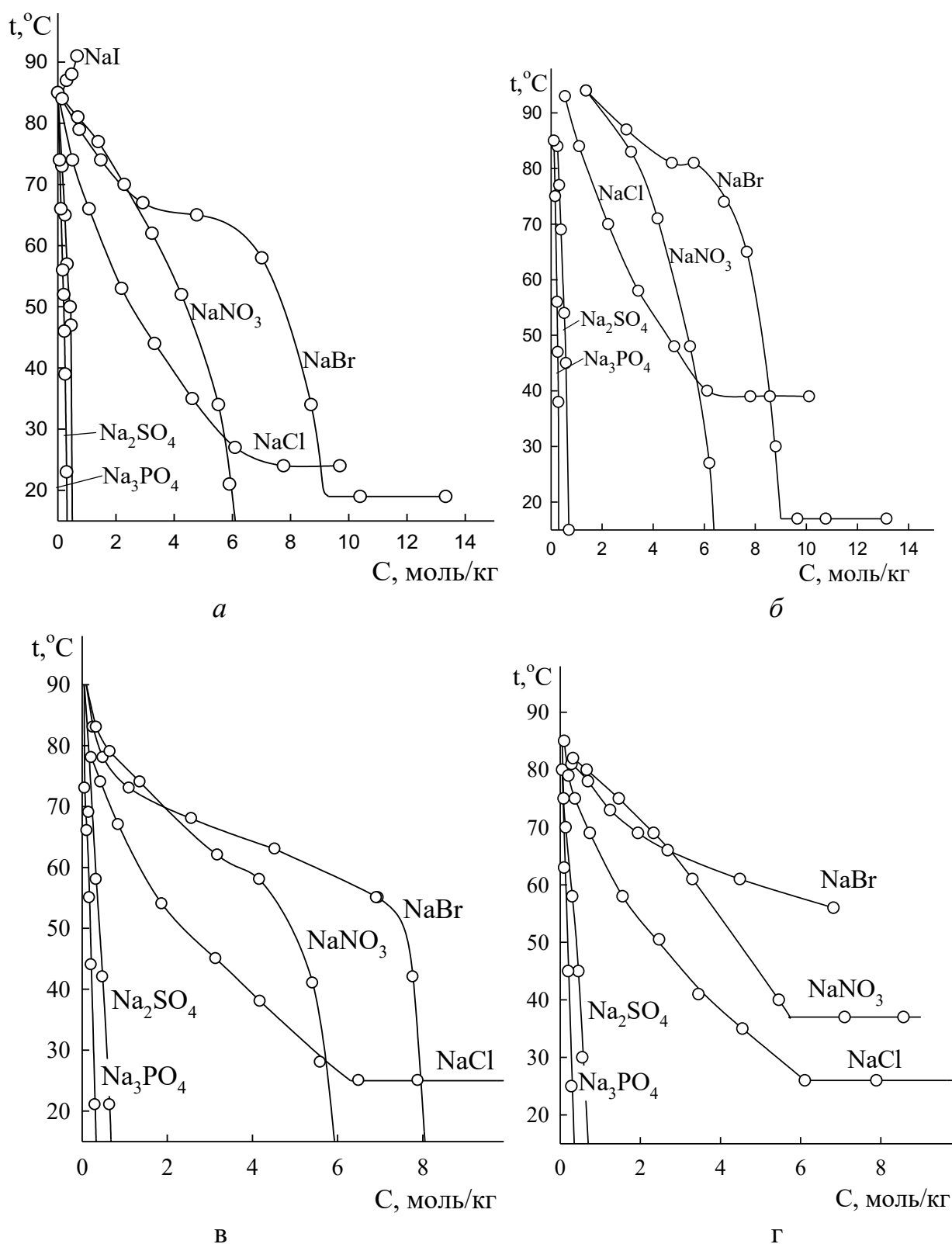


Рисунок 3.2 – Политермы изоконцентрационных сечений систем вода – ПАВ – соль натрия, содержащих 5,0 % неонола АФ 9-12 (а), 4,3 % неонола АФ-9-25 (б), 5,0 % синтанола ДС-10 (в) и 5,0 % синтанола АЛМ-10 (г).

Величина высаливающего действия бромид- и нитрат-ионов зависит от температуры. При температуре выше 65°C для неонола АФ-9-12 и синтанола-

АЛМ-10, 70°C для синтанола ДС-10 и 85°C для неонола АФ-9-25 высаливающее действие бромид- и нитрат-ионов близко, что подтверждается значением их энергии гидратации (см. таблицу 3.1). При более низких температурах вследствие возможной адсорбции бромид-ионов на поверхности оксиэтилированных фрагментов мицелл ПАВ высаливающая способность нитрат-ионов начинает превалировать.

Конформационные изменения в оксиэтиленовых цепях, протекающие при нагревании растворов ПАВ, приводят к тому, что дипольный момент цепи может изменяться в зависимости от поляризуемости аниона высаливателя, так сильно поляризуемые ионы могут активно адсорбироваться в полиоксиэтиленовом слое, сообщая ему частичный отрицательный заряд. Как следствие, устойчивость системы к фазовому разделению повышается [198]. Поэтому для легкополяризуемых слабогидратируемых иодид-ионов в отношении неонола АФ 9-12 наблюдается выраженное высаливающее действие, заключающееся в росте температуры помутнения растворов. Так как остальные изученные ПАВ не имеют НКТР, и, поэтому не могут всаливаться при действии неорганических солей, иодид натрия на их растворимость не влияет.

Таблица 3.1 – Энергия гидратации (ΔG_{hyd}) [199] и высаливающая способность (C_{min}) анионов.

Ион		PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Br^-	I^-
ΔG_{hyd} , кДж/моль		-2765	-1080	-340	-300	-315	-275
C_{min} *, моль/кг	Неонол АФ 9-12	0,10	0,10	0,73	2,27	2,11	-
	Неонол АФ 9-25	0,18	0,44	2,24	4,25	7,32	-
	Синтанол ДС-10	0,10	0,23	0,63	1,97	1,97	-
	Синтанол АЛМ-10	0,15	0,17	0,64	2,26	1,74	-

* высаливающая способность при 70°C

Влияние природы катиона соли на ее высаливающую способность изучено на примере хлоридов непреходных металлов и аммония, потому что хлорид-ион обладает средней высаливающей способностью и минимально взаимодей-

ствует с мицеллами ПАВ. Так как доминирующее действие в высаливании играет анион, то величину всаливающего действия катиона соли сравнивали с катионом натрия.

Хлориды однозарядных катионов, за исключением лития, не проявляют выраженного всаливающего действия (см. рисунок 3.3). Максимальные различия наблюдаются при температурах близких к температуре образования монотектической области и определяются возможностью ион-дипольного взаимодействия катионов с оксиэтиленовыми фрагментами мицелл ПАВ. При этом мицеллы приобретают частичный положительный заряд, что приводит к росту температуры помутнения. Критерием возможности данного взаимодействия является близость радиуса катиона и витка спирали оксиэтиленового фрагмента молекулы ПАВ (~0,133 нм) [198, 113]. В максимальной степени указанный эффект наблюдается для катионов калия (см. таблицу 3.2).

Увеличение степени оксиэтилирования ПАВ приводит к инверсии всаливающей способности указанных катионов, так для неолола АФ-9-25 температура образования монотектической области в присутствии NaCl несколько выше, чем в присутствии KCl (см. рисунок 3.2б). Аналогичная зависимость наблюдается и для полиэтиленгликолей, так экспериментально доказано, что для изоконцентраты 5,0 мас.% ПЭГ-115 ($M \approx 5000$ г/моль) температура образования монотектической области в присутствии NaCl – 50°C, KCl – 49°C. Наблюдаемая зависимость, вероятно, связана со структурными перестройками мицелл ПАВ с ростом степени оксиэтилирования, которые препятствуют возможности ион-дипольного взаимодействия с катионами калия.

Для многозарядных катионов переходных металлов (см. рисунок 3.4) и катиона лития (см. рисунок 3.3) в области низких концентраций наблюдается резкое снижение температуры помутнения вследствие превалирующего действия анионов, обладающих высаливающим действием. С ростом концентрации высаливающее действие соли сменяется всаливающим, обусловленным доминирующим влиянием катиона, что сопровождается ростом температуры помутнения и появлению минимума на политермах.

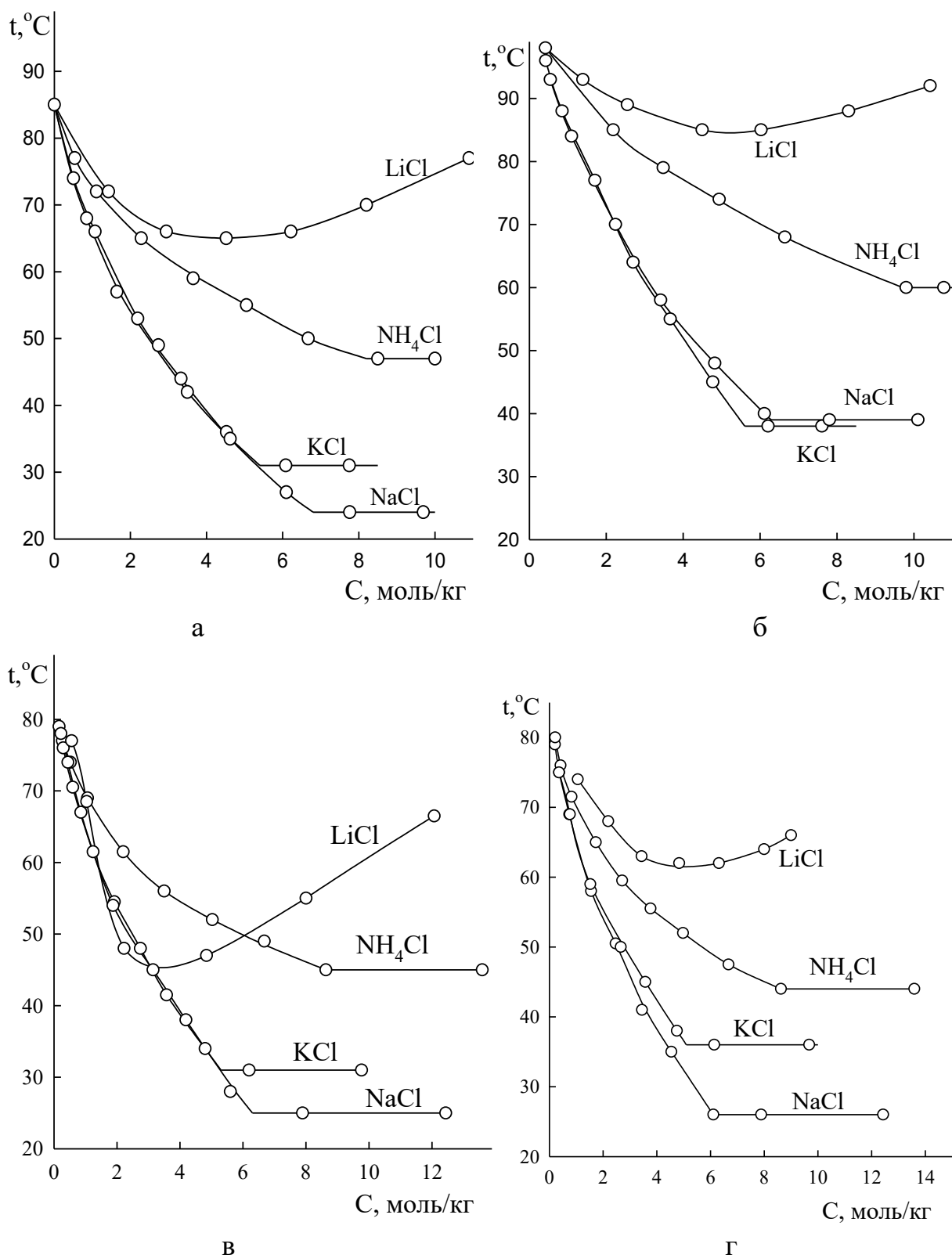


Рисунок 3.3 – Политермы изоконцентрационных сечений систем вода – ПАВ – хлорид однозарядного катиона, содержащих 5,0 % неонла АФ 9-12 (а), 4,3 % неонла АФ-9-25 (б), 5,0 % синтанола ДС-10 (в) и 5,0 % синтанола АЛМ-10 (г).

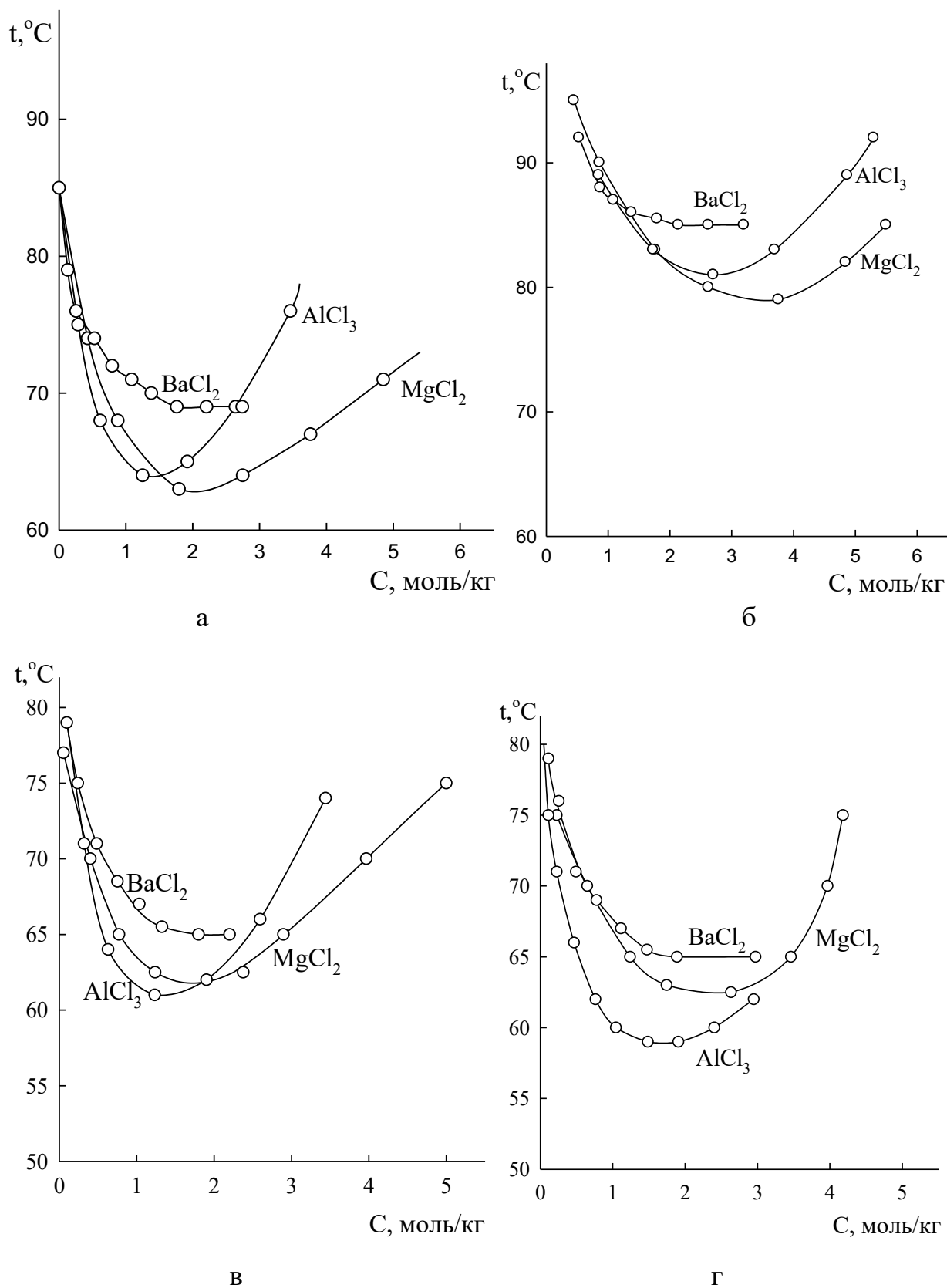


Рисунок 3.4 – Политермы изонцентрационных сечений систем вода – ПАВ – хлорид многозарядного катиона, содержащих 5,0 % неонола АФ 9-12 (а), 4,3 % неонола АФ-9-25 (б), 5,0 % синтанола ДС-10 (в) и 5,0 % синтанола АЛМ-10 (г).

Таблица 3.2 – Энергия гидратации (ΔG_{hyd}), радиус(r_{ion}) [199] и высаливающая способность (C_{min}) катионов.

Ион		Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
ΔG_{hyd} , кДж/моль		-475	-365	-295	-285	-1830	-1250	-4525
r_{ion} , нм		0,069	0,102	0,138	0,148	0,072	0,136	0,053
C_{min}^* , моль/ кг	Неонол АФ 9-12	1,68	0,74	0,74	1,44	0,69	1,43	0,51
	Неонол АФ 9-25	-	2,24	2,24	6,08	-	-	-
	Синтанол ДС-10	0,98	0,64	0,64	0,91	0,40	0,57	0,34
	Синтанол АЛМ-10	1,78	0,68	0,68	1,01	0,61	0,62	0,26

* высаливающая способность при 70°C

Критерием сравнения всаливающего действия катионов может служить концентрация соли, отвечающая минимуму температуры помутнения. Чем выше всаливающая способность и, соответственно, энергия гидратации катиона, тем меньшая концентрация соли необходима для перехода к всаливающему действию. Так всаливающее действие катионов уменьшается в ряду:



Обращает на себя внимание катион бария, поведение которого достаточно схоже с поведением однозарядных катионов, ввиду возможности его ион-дипольного взаимодействия с оксиэтиленовыми фрагментами молекул ПАВ, в результате чего наблюдаются более высокие значения температуры помутнения по сравнению с магнием и алюминием.

Полученные данные подтверждают известное правило, что переход от одного высаливающего иона к другому вызывает большие изменения в высаливании электролитов, чем от одного всаливающего иона к другому [200]. Несмотря на большую разницу энергий Гиббса гидратации катионов их всаливающая способность меняется незначительно.

3.2.2 Количественная оценка высаливающей способности

Количественную оценку высаливающей способности осуществляли, используя модифицированное уравнение Сеченова[195, 201]:

$$\lg \frac{T_0}{T} = kC \text{ или } \lg T = \lg T_0 - kC \quad (3.1),$$

где T_0 – температура расслоения раствора ПАВ без неорганической соли, °С;

T – температура расслоения раствора ПАВ в присутствии неорганической соли в концентрации C , °С;

C – моляльная концентрация неорганической соли, моль/кг воды;

k – коэффициент Сеченова.

Тангенс угла наклона линейной зависимости $\lg T = f(C)$ равный величине k характеризует всаливающую или высаливающую способность неорганической соли. Отрицательное значение коэффициента k свидетельствует о высаливающем действии соли, причем, чем меньше значение k , тем выше высаливающая способность. Положительное значение k указывает на всаливающее действие неорганической соли.

Для вычисления коэффициентов Сеченова по уравнению (3.1) использовали участок политермы наиболее близкий к экспоненциальной зависимости. Результаты вычисления k по уравнению (3.1) для синтанолов ДС-10, АЛМ-10, неололов АФ 9-12 и АФ 9-25 представлены в таблице 3.3. Отрицательное значение коэффициента k свидетельствует о высаливающем действии всех изученных солей, причем, чем меньше значение k , тем выше высаливающая способность. Для хлоридов высаливающая способность уменьшается с ростом абсолютной величины энергии Гиббса гидратации катиона, что может быть связано с увеличением всаливающей способности катиона с ростом его абсолютного значения энергии гидратации. В случае солей натрия увеличение абсолютного значения энергии гидратации аниона приводит к увеличению высаливающей способности соли, что подтверждает доминирующее влияние аниона на процесс высаливания.

Величину коэффициента Сеченова для неорганической соли $Kat_n An_m$ можно представить как сумму двух коэффициентов, отвечающих действию катиона (k_{kat}) и аниона (k_{An}). При этом k_{kat} должен быть положительным (всаливающее действие), а k_{An} , как правило, отрицательным (высаливающее действие):

$$k = nk_{\text{kat}} + mk_{\text{An}} \quad (3.2).$$

Таблица 3.3 – Коэффициенты Сеченова для изученных солей.

Соль	ПАВ			
	Неонол АФ-9-12	Неонол АФ-9-25	Синтанол ДС-10	Синтанол АЛМ-10
LiCl	-0,031	-0,015	-0,125	-0,029
NaCl	-0,078	-0,067	-0,079	-0,060
KCl	-0,074	-0,075	-0,081	-0,069
NH ₄ Cl	-0,030	-0,022	-0,049	-0,050
MgCl ₂	-0,049	-0,044	-0,102	-0,061
BaCl ₂	-0,039	-0,045	-0,118	-0,122
AlCl ₃	-0,067	-0,034	-0,146	-0,153
NaNO ₃	-0,039	-0,018	-0,022	-0,025
Na ₂ SO ₄	-0,618	-0,820	-0,655	-0,640
Na ₃ PO ₄	-1,200	-1,565	-1,488	-1,520

Так как определяющим в высаливании является эффект аниона, построив линейную зависимость

$$\ln|\Delta G_{\text{hyd, An}}| = a + bk \quad (3.3),$$

где a и b – константы,

и экстраполировав ее до $\ln|\Delta G_{\text{hyd, An}}| = 0$ можно вычислить коэффициент Сеченова для катиона:

$$k_{\text{kat}} = -a/b \quad (3.4)$$

На рисунке 3.5 представлена графическая зависимость натурального логарифма абсолютного значения энергии Гиббса гидратации аниона от коэффициента Сеченова соли. Коэффициенты корреляционных уравнений (3.3) и коэффициенты Сеченова катиона натрия, вычисленные по формуле (3.4) представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Коэффициенты корреляционных уравнений $\ln|\Delta G_{\text{hyd, An}}| = a + bk$ для солей натрия.

ПАВ	a	b	R^2	k_{Na}
Неонол АФ 9-12	5,707	-1,891	0,995	3,018
Неонол АФ 9-25	5,749	-1,415	0,998	4,063
Синтанол ДС-10	5,779	-1,504	0,980	3,842
Синтанол АЛМ-10	5,802	-1,463	0,975	3,966

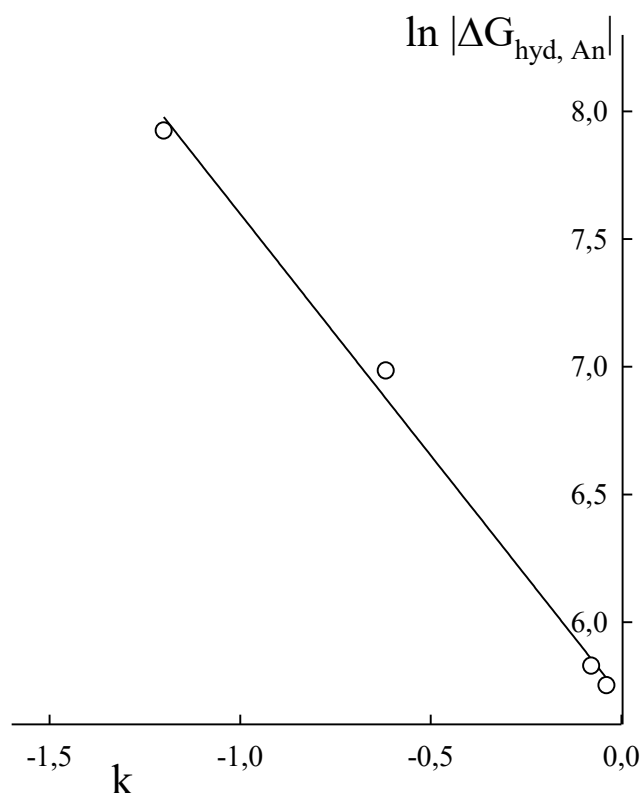


Рисунок 3.5 – Зависимость $\ln|\Delta G_{\text{hyd, An}}| = f(n)$ для солей натрия в отношении неонола АФ 9-12.

Далее, используя уравнение (3.2) и найденные коэффициенты Сеченова для катиона натрия, можно вычислить коэффициенты Сеченова для анионов. Используя полученные значения k_{An} можно вычислить коэффициенты Сеченова для других катионов по уравнению (3.2). Вычисленные значения коэффициентов Сеченова для иона представлены в таблицах 3.5, 3.6.

Полученные значения коэффициентов Сеченова для ионов удовлетворительно коррелируют с логарифмом абсолютного значения энергии Гиббса гидратации соответствующих ионов (см. рисунок 3.6, таблицу 3.7). Наблюдаемый разброс значений величины k для катионов связан с более сложным характером их взаимодействия с оксиэтиленовым фрагментом ПАВ. Так максимальные отклонения от корреляционной прямой имеют катионы, способные к ион-дипольному взаимодействию с оксиэтиленовыми фрагментами – катионы бария, калия, аммония.

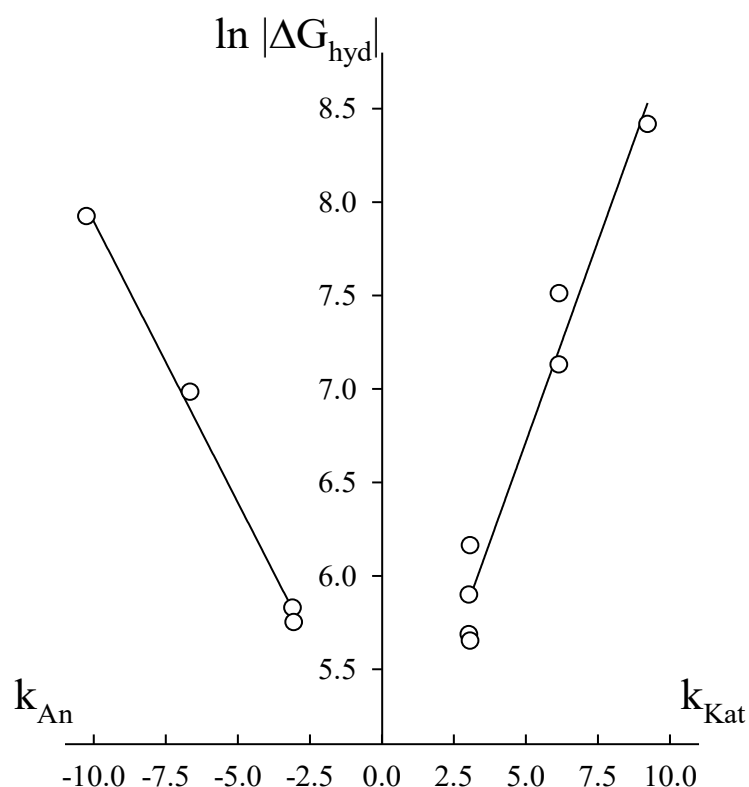


Рисунок 3.6 – Корреляционные зависимости $\ln |\Delta G_{\text{hyd}}| = m + nk$ для неонола АФ 9-12.

Таблица 3.5 – Рассчитанные значения коэффициентов Сеченова для катионов.

ПАВ	k_{Kat}						
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
$\Delta G_{\text{hyd}, \text{кДж/моль}}$ [7]	-475	-365	-295	-285	-1830	-1250	-4525
Неонол АФ 9-12	3,065	3,018	3,022	3,066	6,143	6,153	9,221
Неонол АФ 9-25	4,115	4,063	4,055	4,108	8,216	8,215	12,356
Синтанол ДС-10	3,796	3,842	3,840	3,872	7,740	7,724	11,617
Синтанол АЛМ-10	3,977	3,966	3,957	3,976	7,991	7,930	11,925

Таблица 3.6 – Рассчитанные значения коэффициентов Сеченова для анионов.

ПАВ	k_{An}			
	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$\Delta G_{\text{hyd}, \text{кДж/моль}}$ [7]	-300	-340	-1080	-2765
Неонол АФ-9-12	-3,057	-3,096	-6,654	-10,25
Неонол АФ-9-25	-4,081	-4,130	-8,946	-13,750
Синтанол ДС-10	-3,864	-3,921	-8,339	-13,014
Синтанол АЛМ-10	-3,991	-4,026	-8,572	-13,418

Величина коэффициента k в уравнении Сеченова (3.1) зависит также от концентрации ПАВ в использованном для расчета сечении. На рисунке 3.7 представлены результаты расчета величины k для хлорида натрия в отношении неонола АФ 9-12 по трем изоконцентрационным сечениям (мас.%): 5,0 ($k = -0,078$, $R^2 = 0,999$), 10,0 ($k = -0,086$, $R^2 = 0,992$) и 20,0 ($k = -0,092$, $R^2 = 0,991$). С ростом концентрации ПАВ высаливающая способность хлорида натрия в отношении неонола АФ 9-12 незначительно увеличивается, поэтому при расчете коэффициентов Сеченова для солей и ионов следует использовать сечения с одинаковым содержанием ПАВ для всех солей. При этом концентрация ПАВ в исследуемой изоконцентрате должна обеспечивать низкую вязкость растворов, что необходимо для точной фиксации температуры помутнения и при этом достоверно описывать изменение границ области расслаивания с ростом температуры, поэтому целесообразно выбирать меньшую концентрацию.

Таблица 3.7 – Коэффициенты корреляционных уравнений $\ln|\Delta G_{\text{hyd}}| = m + nk$.

ПАВ	анионы			катионы		
	m	n	R^2	m	n	R^2
Неонол АФ-9-12	4,889	-0,300	0,996	4,572	0,429	0,960
Неонол АФ-9-25	4,895	-0,224	0,996	4,568	0,321	0,960
Синтанол ДС-10	4,864	-0,240	0,992	4,573	0,341	0,957
Синтанол АЛМ-10	4,867	-0,233	0,991	4,555	0,334	0,960

Полученные данные позволяют предсказывать высаливающую способность неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ. Например, можно оценить коэффициент Сеченова для любой комбинации анионов и катионов в соли, а также предсказать коэффициент Сеченова для любого иона, зная его энергию гидратации. Таким образом, предложенный подход позволяет осуществлять комплексную оценку высаливающей способности неорганических солей. Определив корреляционную зависимость $\ln|\Delta G_{\text{hyd}}| = m + nk$ по нескольким солям можно рассчитать высаливающую способность любой соли в отношении исследованного ПАВ.

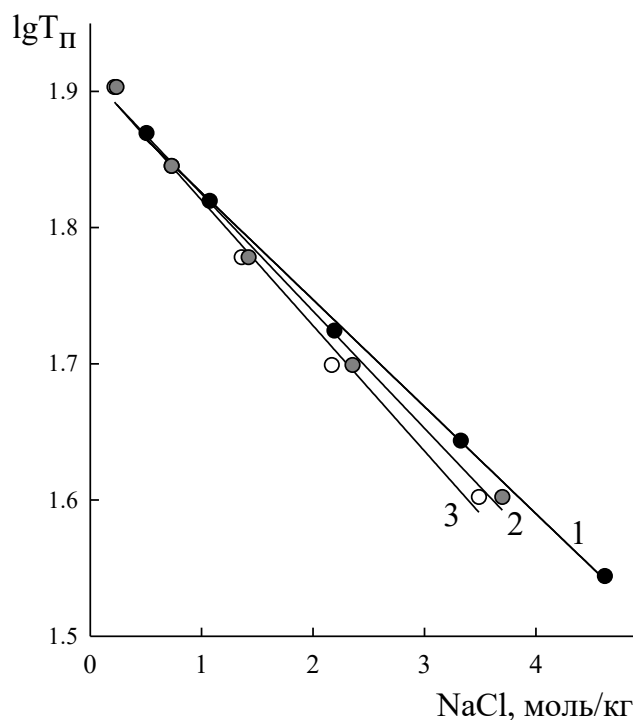


Рисунок 3.7 – Зависимости $\lg T_{\Pi} = f(C)$ для изоконцентрат неонола АФ 9-12 (мас.%) 5,0 (1), 10,0 (2), 20,0 (3) системы вода – неонол АФ 9-12 – NaCl.

Рассмотрим пример использования предсказательной функции предложенного метода. В таблице 3.8 показано сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента Сеченова сульфата аммония в отношении неонов. Коэффициент Сеченова для сульфата аммония ($k_{\text{расч}}$) можно найти следующим образом:

$$k_{\text{расч}} = 2k_{\text{NH}_4^+} + k_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Таблица 3.8 – Коэффициенты Сеченова для сульфата аммония.

ПАВ	Соль	k		
		эксп.	расч.	Е, %
неонол АФ 9-12	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-0,579	-0,522	9,8
неонол АФ 9-25		-0,677	-0,730	7,8

Е, % – относительная ошибка

Используя полученные в таблицах 3.5 и 3.6 значения коэффициентов Сеченова катионов и анионов вычислим коэффициент Сеченова сульфата аммония для неонола АФ 9-12 ($k_{\text{расч}} = 2 \cdot 3,066 - 6,654 = -0,522$) и неонола АФ 9-25 ($k_{\text{расч}} = 2 \cdot 4,108 - 8,946 = -0,730$).

Далее, экспериментально получив политермы изоконцентрационных сечений (ПАВ : вода = 5,0 : 95,0) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для неолола АФ 9-12 и АФ 9-25, вычислим по уравнению (3.1) коэффициенты Сеченова $k_{\text{эксп}}$ (см. рисунок 3.6).

3.3 Высаливающая способность неорганических солей в отношении неионных оксиэтилированных ПАВ в изотермических условиях

С точки зрения простоты осуществления и аппаратного оформления, преимуществом обладает экстракция при комнатной температуре, поэтому представляет интерес оценка высаливающей способности неорганических солей в изотермических условиях. Это можно сделать исходя из полученных ранее политерм, взяв за критерий минимальную концентрацию соли, необходимую для образования расслаивания при исследуемой температуре, однако на практике используют построение бинодальной кривой (или её части) методом изотермического титрования. Описанный подход позволяет одновременно с оценкой высаливающей способности получить исходные данные для построения фазовой диаграммы, необходимой для выбора оптимальных концентрационных параметров.

Рассмотрим способ оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении неололов АФ 9-12 и АФ 9-25 при 25°C [202]. Для изучения влияния природы аниона использованы соли аммония, обладающие высокой растворимостью при комнатной температуре, влияние природы катиона исследовали на примере сульфатов металлов, обладающих высокой высаливающей способностью.

Оценку высаливающей способности неорганических солей осуществляли путем построения бинодальных кривых, используя метод изотермического титрования. Для каждой системы вода – неолол – неорганическая соль изучено 7 сечений, соединяющих растворы ПАВ различной концентрации (1, 2, 5, 10, 15, 20, 35 мас.%) и раствор неорганической соли, близкий к насыщенному при 25°C (см. рисунок 3.8). Концентрация используемых растворов представлена в таблице 3.9.

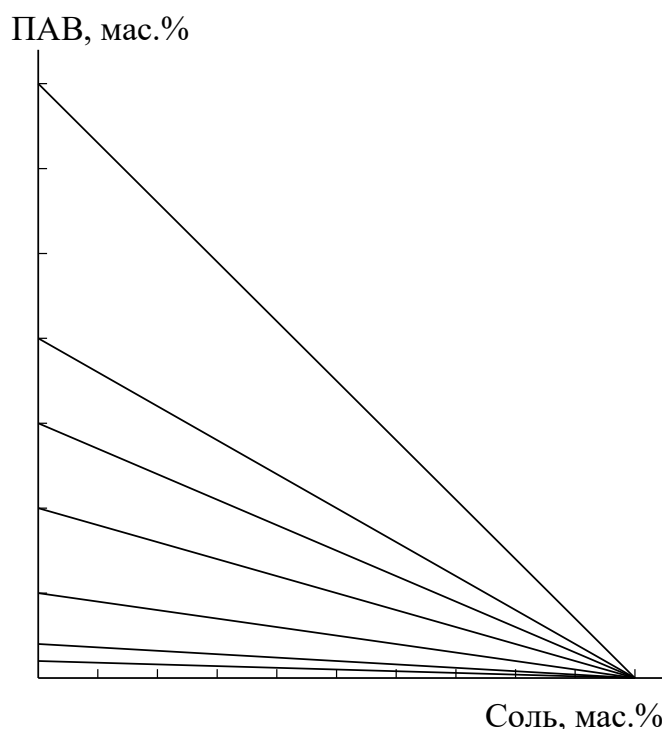


Рисунок 3.8 – Схема изученных сечений.

Таблица 3.9 – Концентрации растворов солей, использованных в работе.

Соль	Концентрация, мас. %	Соль	Концентрация, мас. %
Na_2SO_4	18,0	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	35,0
K_2SO_4	10,0	NH_4NO_3	62,0
MgSO_4	25,0	NH_4F	44,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	25,0	NH_4Cl	27,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30,0	NH_4SCN	65,0

Для сравнения высаливающей способности исследованных солей строили бинальные кривые изученных систем в координатах $w(\text{ПАВ}) = f(C_{\text{ион}})$ (см. рисунок 3.9). Критерием определения высаливающей способности является минимальная концентрация ионов соли ($C_{\text{ион}}^{\text{min}}$), необходимая для образования области расслаивания при постоянной концентрации ПАВ. Результаты изучения растворимости представлены на рисунке 3.9. С неоналами АФ 9-12 и АФ 9-25 образуют расслаивающиеся системы сульфаты натрия, магния, алюминия и аммония, а также карбонат и фторид аммония. Установлено, что для водных растворов неонала АФ 9-12 в присутствии сульфата калия, хлорида аммония и

для неонола АФ 9-25 в присутствии сульфата калия, хлорида аммония и тиоцианата аммония расслаивание не наблюдается.

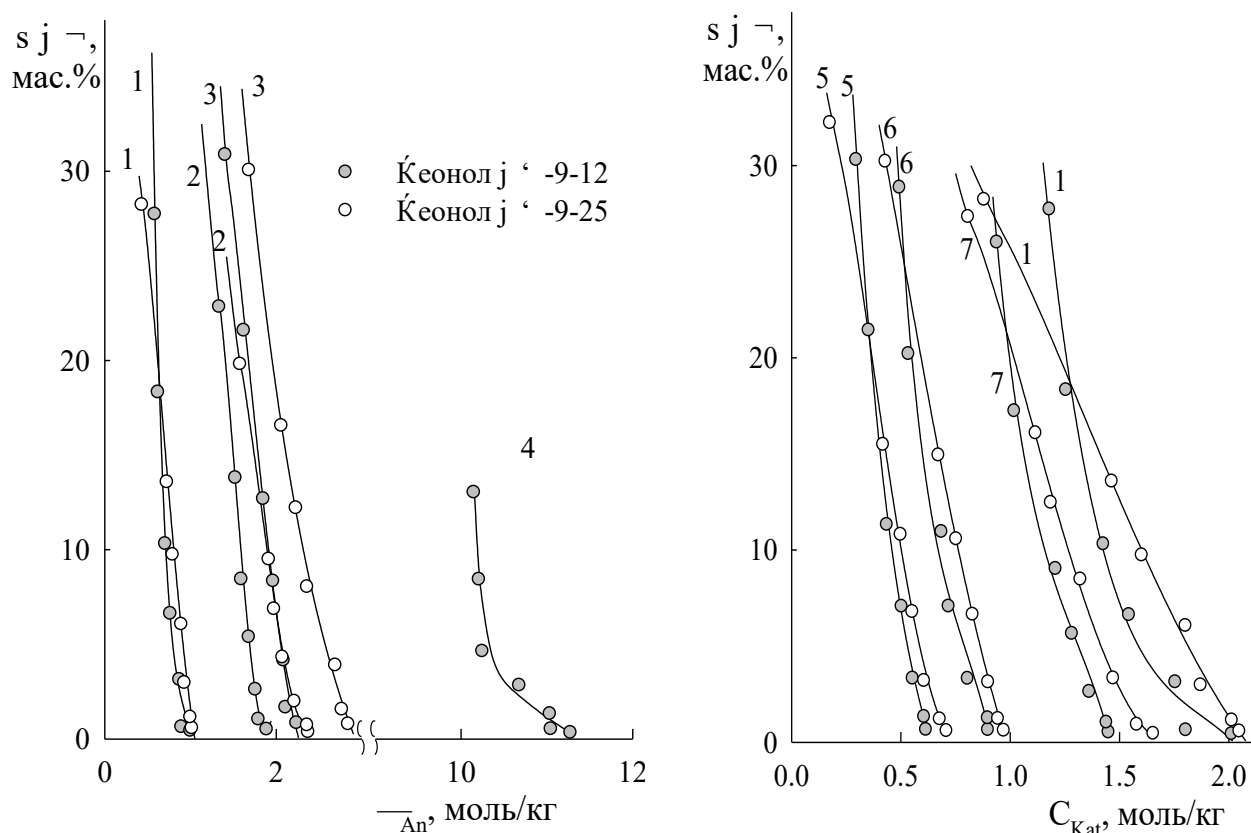


Рисунок 3.9 – Концентрационная граница области расслаивания в системах вода – неонол – высаливатель при 25°C: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 3 – NH_4F , 4 – NH_4NO_3 , 5 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 6 – MgSO_4 , 7 – Na_2SO_4 .

Кроме того, области расслаивания в системах вода – неонол АФ 9-12 – тиоцианат аммония и вода – неонол АФ 9-25 – нитрат аммония незначительны и на рисунке не показаны.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась в программе TableCurve 2D в соответствии с математической моделью:

$$w(\text{ПАВ}) = a + bC + cC^2 + dC^{0.5},$$

где $w(\text{ПАВ})$ – концентрация ПАВ, мас.%;

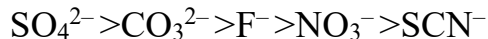
C – концентрация высаливателя, моль/кг.

Найденные коэффициенты корреляционного уравнения и коэффициенты корреляции для исследованных систем приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Коэффициенты уравнения $w(\text{ПАВ}) = a + bC + cC^2 + dC^{0.5}$ для системвода – неонол АФ 9-12 (неонол АФ 9-25) – высаливатель при $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

ПАВ	Высаливатель	Коэффициенты уравнения				R^2
		a	b	c	d	
Неонол АФ-9-12	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	296,10	1270,27	-512,10	-1149,51	0,9991
	MgSO_4	1103,03	2653,96	-563,16	-3198,84	0,9877
	Na_2SO_4	2367,79	7084,72	-1828,68	-7683,85	0,9960
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1762,02	3698,15	-658,73	-4801,92	0,9895
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-3548,55	-4858,45	108,15	468,70	0,9960
	NH_4F	-992,55	-1329,66	126,80	2228,39	0,9955
	NH_4NO_3	2205,55	627,036	-15,01	-2215,90	0,9981
Неонол АФ-9-25	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-34,58	-1074,48	835,70	522,16	0,9983
	MgSO_4	0,75	-288,59	73,81	213,45	0,9998
	Na_2SO_4	-304,03	-1426,74	-411,56	1322,54	0,9986
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-89,81	-485,41	108,15	468,70	0,9976
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-1521,28	-1795,97	162,25	3161,40	0,9989
	NH_4F	459,02	207,43	-8,42	-381,07	0,9974

Установлено, что высаливающая способность анионов на примере солей аммония убывает в ряду:



а для катионов на примере сульфатов наблюдается ряд:



Для анионов высаливающая способность определяется значением их энергии гидратации, зависящей от радиуса и заряда иона (см. таблицу 3.11). Исходя из полученных данных, высаливающая способность в достаточной степени коррелирует с энергией гидратации анионов. Исключение составляет карбонат-ион, ввиду гидролиза которого наблюдается меньшее высаливающее действие по сравнению с сульфат-ионом.

Таблица 3.11 – Энергия гидратации, ионные радиусы анионов и высаливающая способность солей натрия.

Ион	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	F^-	NO_3^-	SCN^-	Cl^-
ΔG_{hyd}^0 , кДж/моль	-1080	-1315	-465	-300	-280	-340
$C_{\text{ион}}^{\text{min}*}$, моль/кг	0,79	1,68	2,06	5,35	-	-
$r_{\text{ион}}$, нм	0,230	0,178	0,133	0,179	0,213	0,181

Следует отметить особое поведение хлорид-иона, который, обладая большей энергией гидратации по сравнению с нитрат-ионами, не образует расслаивающихся систем с неонами. Указанное связано с тем, что хлорид-ион, в отличие от нитрат-иона не обладает эффектом резкого роста высаливающей способности с увеличением концентрации, что подтверждают построенные полимеры. Среди катионов максимальным всаливающим эффектом обладают однозарядные катионы натрия, калия и аммония (см. таблицу 3.12). В целом всаливающее действие двух- и трехзарядных катионов должно быть выше, чем однозарядных, что следует из анализа политерм, однако сильное высаливающее действие сульфат-ионов приводит к минимизации всаливающего действия катионов.

Таблица 3.12 – Ионные радиусы, энергия гидратации катионов и высаливающая способность сульфатов металлов и аммония.

Ион	Al^{3+}	Mg^{2+}	Na^{+}	NH_4^{+}	K^{+}
ΔG°_{hyd} , кДж/моль	-1315	-1830	-365	-285	-295
$C_{ион}^{min*}$, моль/кг	0,53	0,79	1,31	1,58	-
$\Gamma_{ион,НМ}$	0,053	0,072	0,102	0,148	0,138

Высаливающая способность соли уменьшается с ростом степени оксиэтирования ПАВ, увеличивающей степень гидратации молекул ПАВ при одинаковом строении гидрофобной группы.

Количественную оценку высаливающей способности неорганических солей в изотермических условиях также можно осуществить, используя уравнение Сеченова. Для систем вода – ПАВ – неорганическая соль его можно записать в следующем виде [202]:

$$\lg \frac{S_0}{S_x} = a + kC,$$

где S_0 и S_x – растворимость ПАВ в воде и в растворе неорганической соли (мас.%); C – концентрация неорганической соли (моль/кг); k – коэффициент, характеризующий высаливающую способность соли.

Указанная зависимость, построенная в координатах $\lg \frac{S_0}{S_x} = f(C)$ представляет собой прямую линию, из которой могут быть найдены величины k и C_0 – максимальная концентрация высаливателя, которая не оказывает влияния на растворимость ПАВ (см. рисунок 3.10). Численно $C_0 = C$ при $\lg \frac{S_0}{S_x} = 0$. Так как исследованные ПАВ неограниченно растворимы в воде, то принято, что $S_0 = 100$ мас. %.

В таблице 3.13 представлены величины k , C_0 и коэффициенты корреляции для линейной формы закона Сеченова. Высаливающую способность можно сравнить по величине k и C_0 , чем больше значение k и меньше величина C_0 , тем выше величина высаливающей способности соли.

По величине k высаливающая способность сульфатов уменьшается в ряду:



Для солей аммония:



Таблица 3.13 – Коэффициенты уравнения Сеченова для систем вода – неол – высаливатель при $22 \pm 3^\circ\text{C}$.

ПАВ	Высаливатель	Коэффициенты		C_0	R^2
		a	k		
Неол АФ-9-12	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-1,090	9,762	0,112	0,920
	MgSO_4	-2,652	5,222	0,508	0,949
	Na_2SO_4	-2,547	6,289	0,405	0,883
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-3,318	4,931	0,673	0,888
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-13,496	6,849	1,971	0,843
	NH_4F	-12,561	5,931	2,118	0,778
	NH_4NO_3	-11,887	1,269	9,368	0,928
Неол АФ-9-25	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-1,428	9,689	0,147	0,953
	MgSO_4	-0,964	2,876	0,335	0,833
	Na_2SO_4	-2,589	2,903	0,891	0,941
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-3,503	2,727	1,285	0,909
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-5,775	2,605	2,217	0,962
	NH_4F	-6,279	2,563	2,450	0,943

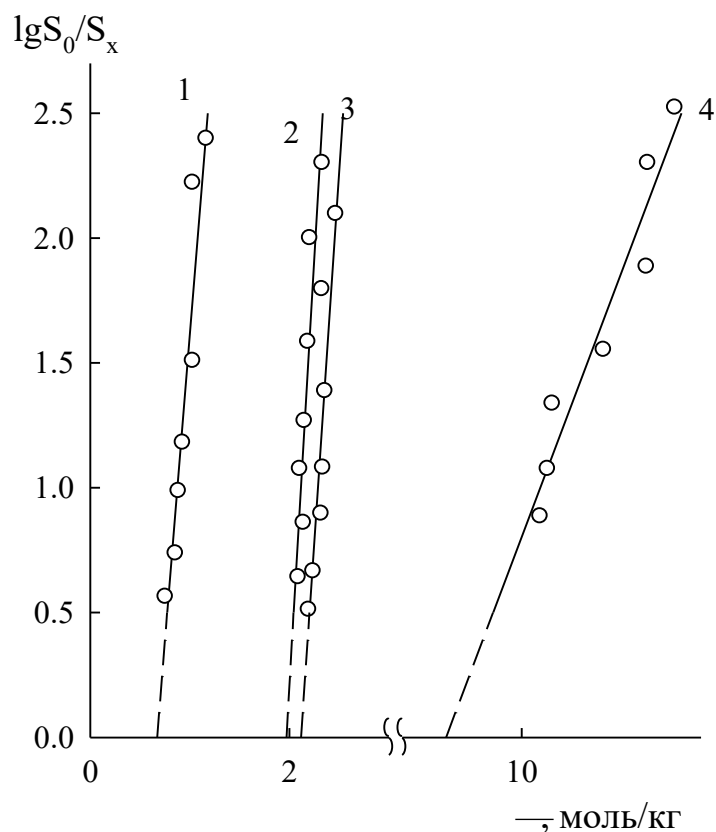


Рисунок 3.10 – Применение уравнения И.М. Сеченова к системам вода – неонол АФ-9-12 – высаливатель при 25°C: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 3 – NH_4F , 4 – NH_4NO_3 .

Для практических целей важную роль играет величина C_0 , знание которой позволяет осуществить выбор высаливателя, образующего расслаивание при минимальной концентрации. В целом величина C_0 коррелирует с коэффициентом k – чем выше высаливающая способность соли, тем меньше величина C_0 .

Низкие, в некоторых случаях, значения коэффициента корреляции, по-видимому, можно объяснить различными типами взаимодействия мицелл ПАВ с ионами высаливателя наличие которых не учитывает предложенная модель.

3.4 Влияние строения неионногооксиэтилированного ПАВ на способность к высаливанию

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить влияние степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ, а также природы соли на изменение высаливающей способности последней с температурой.

Как следует из рисунка 3.11а, для солей обладающих средним высаливающим действием, например хлорида натрия, рост степени оксиэтилирования приводит к повышению, как температуры расслоения, так и образования области монотектического равновесия. В случае сильных высаливателей, например, сульфата аммония (рисунок 3.11б), при температурах близких к комнатной (до 40°C) концентрационные границы области расслаивания практически идентичны для систем с обоими ПАВ, что обусловлено высокой высаливающей способностью сульфат-иона, который в свою очередь нивелирует различие в способности к высаливанию для обоих ПАВ. Последующее увеличение температуры приводит к дифференцированию неололов по способности к высаливанию.

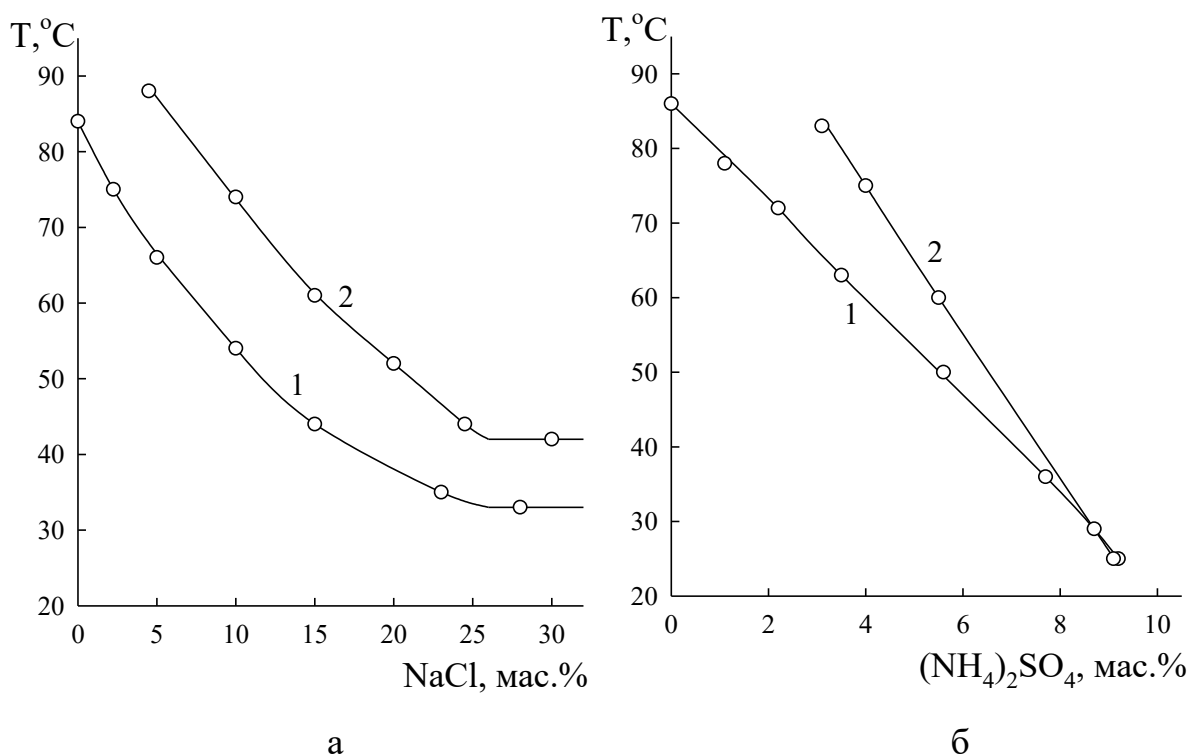


Рисунок 3.11 – Политермы сечений (ПАВ : вода = 5,0 : 95,0) – NaCl (а) и (ПАВ : вода = 5,0 : 95,0) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б): 1 – неолол АФ-9-12, 2 – неолол АФ-9-25.

Наблюдаемые закономерности связаны с увеличением высаливающей способности соли и одновременным снижением степени гидратации мицелл ПАВ с ростом температуры. Температурная дегидратация мицелл ПАВ и их последующая агрегация зависят от степени гидрофильности молекул ПАВ, которую можно оценить величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ),

расчет которого осуществляли по способу Девиса [203] или НКТР системы вода – ПАВ (см. таблицу 3.14). Неонол АФ-9-25 даже при температурах выше 60°C гидратирован в большей степени, чем неонол АФ-9-12, поэтому его способность к высаливанию несколько ниже чем у неонола АФ-9-12, что подтверждается более высокой концентрацией солей, необходимых для образования расслаивания при одной и той же температуре.

Таблица 3.14 – Характеристики, определяющие способность к высаливанию ПАВ.

ПАВ	ГЛБ	НКТР, °C
Неонол АФ-9-12	6,93	84
Неонол АФ-9-25	11,22	> 100
Синтанол ДС-10	4,95	> 100
Синтанол АЛМ-10	6,14	> 100

На рисунке 3.12 представлено сопоставление политерм с хлоридами натрия и магния для синтанолов ДС-10 и АЛМ-10. Так как определяющую роль в способности к высаливанию оксиэтилированных ПАВ играет степень оксиэтилирования ПАВ, поэтому для синанолов имеющих равную степень оксиэтилирования различия в высаливающей способности минимальны и обусловлены строением гидрофобного радикала.

В случае сильных высаливателей, например хлорида натрия, различие между изученными ПАВ минимально и наблюдается только в температуре образования области монотектического равновесия – для более гидрофильного синтанолола АЛМ-10 она несколько выше, чем для синтанолола ДС-10. Для слабых высаливателей, например хлорида магния, различия в способности к высаливанию более выражены: в области высаливания (участок, отвечающий снижению температуры помутнения) более гидрофобный синтанол ДС-10 высаливается легче, а более гидрофильный синтанол АЛМ-10 легче всаливается (участок, отвечающий росту температуры помутнения).

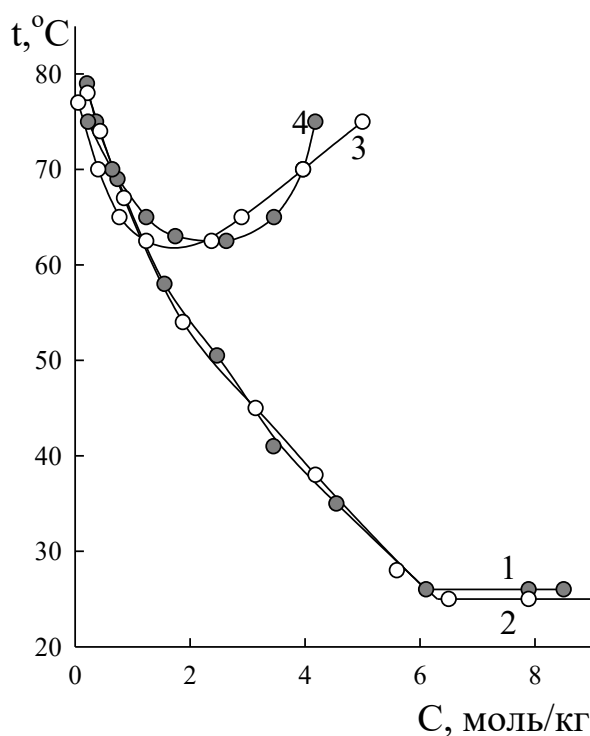


Рисунок 3.12 – Политермы изоконцентрационных сечений систем: 1 – вода – синтанол АЛМ-10 – NaCl; 2 – вода – синтанол ДС-10 – NaCl; 3 – вода – синтанол ДС-10 – MgCl₂; 4 – вода – синтанол АЛМ-10 – MgCl₂.

3.5 Обсуждение результатов

Закономерности высаливания неионных оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями из водных растворов определяются рядом факторов:

- частичной дегидратацией мицелл ПАВ с ростом температуры;
- гидратацией ионов соли, сопряженной с дегидратацией мицелл ПАВ или их гидратацией, в зависимости от природы катиона и аниона;
- возможностью адсорбции слабогидратирующихся легкополяризуемых анионов на поверхности мицелл ПАВ;
- возможностью ион-дипольного взаимодействия катиона неорганической соли с атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ.

Вклад каждого из указанных факторов в наблюдаемые температурно-концентрационные границы существования области расслаивания и закономерности трансформации фазовых областей определяется температурой, природой и концентрацией соли в смесях.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что основной вклад в высаливание оксиэтилированных ПАВ вносит анион неорганической соли, причем величина высаливающей способности прямопропорциональна его абсолютному значению энергии Гиббса гидратации, поэтому соли многоосновных кислот (сульфаты, фосфаты, карбонаты) являются эффективными высаливателями при температурах близких к комнатной. Анионы, имеющие средние значения энергии гидратации, например хлорид-ионы, практически не участвуют в специфических взаимодействиях с молекулами ПАВ и являются оптимальными высаливателями при температурах выше комнатной.

Катионы проявляют всаливающее действие, которое прямо пропорционально их абсолютному значению энергии Гиббса гидратации. Однозарядные катионы непереходных металлов и аммония за исключением лития практически не оказывают влияние на высаливающую способность неорганических солей. Различия наблюдаются лишь при температурах близких к комнатной, когда определяющим эффектом в различии их высаливающей способности является ион-дипольное взаимодействие с атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов ПАВ. Многозарядные катионы и катион лития обладают выраженным всаливающим эффектом, что приводит к появлению областей расслаивания с замкнутой бинодальной кривой.

Природа ПАВ также оказывает влияние на высаливающую способность неорганических солей. Определяющее влияние оказывает степень оксиэтилирования ПАВ, чем она выше, тем ниже высаливающая способность солей. Строение и длина гидрофобного радикала влияет на высаливающую способность в меньшей степени.

Количественная оценка высаливающей способности неорганических солей, основанная на использовании уравнения Сеченова, позволяет реализовать предсказательную функцию и имея минимальный набор исследованных солей предсказывать высаливающую способность любых неорганических солей и осуществлять целенаправленный выбор высаливателя для осуществления экстракции с минимальным количеством эксперимента.

ГЛАВА 4 ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННОЕ ПАВ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ, ОБЛАДАЮЩАЯ ТОЛЬКО ВЫСАЛИВАЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ

4.1 Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем вода –оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая только высаливающим действием с изменением температуры

Наиболее приемлемыми высаливателями для осуществления экстракции при комнатной температуре являются соли многозарядных анионов, в первую очередь ортофосфаты, карбонаты и сульфаты. Очевидно, помимо высокой высаливающей способности при выборе высаливателя следует учитывать его устойчивость к гидролизу, а также возможные химические реакции при изменении кислотности среды. Карбонаты и ортофосфаты могут использоваться для экстракции только в щелочных средах, поэтому сульфаты являются наиболее приемлемыми высаливателями, позволяющими осуществлять экстракцию как в кислых, так и щелочных средах. Сульфаты двух- и трехзарядных катионов металлов пригодны для экстракции только в кислых средах, кроме того, катионы металлов могут оказывать мешающее действие при определении распределяемых ионов металлов после экстракции, например комплексонометрическим титрованием. С этой точки зрения оптимальными высаливателями являются сульфаты щелочных металлов и аммония. Однако, низкая растворимость сульфата калия, а также высокая стоимость солей лития, рубидия и цезия ограничивают их применение в качестве высаливателя, поэтому исследование экстракции при комнатной температуре осуществляли, используя в качестве высаливателя сульфаты натрия и аммония.

При температуре выше комнатной оптимальными высаливателями являются хлориды щелочных металлов и аммония. Выбор хлоридов обусловлен их минимальным взаимодействием с оксиэтиленовыми фрагментами ПАВ. Использование хлоридов многозарядных катионов также нерационально, так как указанные соли обладают слабым высаливающим эффектом, вследствие чего

требуется проводить экстракцию при достаточно высокой температуре и из растворов с высокой концентрацией солей, при этом экстракция в системах с хлоридами многозарядных катионов возможна только в нейтральных и кислых средах, как уже отмечалось выше. Сульфаты аммония и натрия также пригодны для проведения экстракции при повышенной температуре. Повышение температуры незначительно сказывается на изменении высаливающей способности солей, но может улучшить экстракционную способность и некоторые технологические параметры, например, скорость расслаивания фаз. По этим причинам изучение экстракционной способности при температуре выше комнатной осуществляли в системах, содержащих в качестве высаливателя хлорид натрия и сульфат аммония.

Выбор оптимальных температурно-концентрационных параметров экстракции целесообразно осуществлять на основании фазовых диаграмм соответствующих систем, поэтому на первом этапе подробно исследованы фазовые равновесия в системах вода – неонол – сульфат аммония и натрия.

Так как при разработке новых экстракционных систем на основе оксиэтилированных ПАВ важно выбрать неорганическую соль, обладающую приемлемой высаливающей способностью, рассмотрим фрагмент обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для солей, обладающих только высаливающим действием (см. рисунок 4.1, таблицу 4.1). Представленная схема содержит 11 типов изотермических фазовых диаграмм, которые характеризуют все возможные фазовые состояния подобных систем. Стрелки на схеме обозначают возможные направления перехода при изменении температуры.

В зависимости от действия соли (высаливающее или слабое высаливающее) и свойств двойной системы оксиэтилированное ПАВ – вода (характеризуется НКТР или является гомогенной во всем температурном интервале жидкого состояния) возможны четыре варианта схемы топологической трансформации (см. таблицу 4.1).

Таблица 4.1 – Схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для солей, обладающих только высаливающим действием.

№	Двойная система ПАВ – вода	Действие соли	Последовательность изотерм при увеличении температуры (рисунок 3.1)
1	Гомогенная во всем интервале	Высаливающее	$(1) \leftrightarrow (2) \leftrightarrow (3)$
2	жидкого состояния	Слабое высаливающее	$(1) \leftrightarrow (6) \leftrightarrow (7) \leftrightarrow (8) \leftrightarrow (3)$
3	Характеризуется НКТР	Высаливающее	$(1) \leftrightarrow (2) \leftrightarrow (3) \leftrightarrow (4) \leftrightarrow (5)$
4.1		Слабое	$(1) \leftrightarrow (6) \leftrightarrow (7) \leftrightarrow (8) \leftrightarrow (3) \leftrightarrow (4) \leftrightarrow (5)$
4.2		высаливающее	$(1) \leftrightarrow (6) \leftrightarrow (7) \leftrightarrow (9) \leftrightarrow (10) \leftrightarrow (11) \leftrightarrow (5)$

Вариант 1 описывает случай гомогенной во всем температурном интервале жидкого состояния подсистемы оксиэтилированное ПАВ – вода и неорганической соли, обладающей высаливающим действием. Вариант отвечает последовательности $(1) \leftrightarrow (2) \leftrightarrow (3)$ и является аналогичным варианту обобщенной схемы топологической трансформации фазовой диаграммы систем соль – бинарный растворитель для случая, когда двойная жидкостная подсистема является гомогенной, а соль оказывает только высаливающее действие [204–207].

Вариант 2 отвечает случаю слабого высаливающего действия соли, гомогенной во всем температурном интервале жидкого состояния бинарной системы ПАВ – вода и описывается последовательностью изотерм $(1) \leftrightarrow (6) \leftrightarrow (7) \leftrightarrow (8) \leftrightarrow (3)$.

Вариант 3 отвечает случаю, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает высаливающим действием и описывается последовательностью изотерм: $(1) \leftrightarrow (2) \leftrightarrow (3) \leftrightarrow (4) \leftrightarrow (5)$. Вариант 3 соответствует схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель, установленной К.К. Ильиным [208–212].

Вариант 4 отвечает случаю, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает слабым высаливающим действием, в результате чего в системе образуется область расслаивания с замкнутой бинодальной

кривой в определенном интервале температур. В зависимости от величины НКТР и температуры, отвечающей образованию критической точки монотектического равновесия можно выделить два подварианта:

подвариант 4.1 ($\text{НКТР} > T_{\text{КС}}$): $(1) \leftrightarrow (6) \leftrightarrow (7) \leftrightarrow (8) \leftrightarrow (3) \leftrightarrow (4) \leftrightarrow (5)$

подвариант 4.2 ($\text{НКТР} < T_{\text{КС}}$): $(1) \leftrightarrow (6) \leftrightarrow (7) \leftrightarrow (9) \leftrightarrow (10) \leftrightarrow (11) \leftrightarrow (5)$,

где $T_{\text{КС}}$ – критическая температура образования монотектической области.

С целью экспериментального доказательства представленных описанных вариантов обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль и последующей оптимизации параметров экстракции исследованы фазовые равновесия в системах вода – неол – хлорид натрия [213], вода – неол – хлорид магния [214], вода – неол – сульфат аммония.

4.2 Растворимость в системах вода – неол АФ 9-12 – NaCl

Фазовая диаграмма подсистемы вода–NaCl построена по данным [215, 216], хорошо согласующимся между собой (рисунке 4.2 а). Эвтектика системы 23,3% (минус 21,3°C). Хлорид натрия хорошо растворим в воде, в системе происходит образование одного кристаллогидрата, соль имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Подсистема вода – неол АФ 9-12 (см. рисунок 4.2 б), растворимость в которой изучена впервые, характеризуется НКТР: 84°C (3,0 мас. %). Область расслаивания существует в узком температурном интервале – от 84 до 100°C. Экспериментально установлено, что хлорид натрия практически не растворяется в исследуемых ПАВ. Очевидно, растворимость с ростом температуры увеличивается незначительно. Растворимость в системе вода – неол АФ 9-12 – NaCl изучена политермически по пяти сечениям 1–5 и изотермическим методом сечений при 10, 23, 50, 60, 70°C по сечениям 1–4. Сечения 1–4 характеризовались переменным содержанием хлорида натрия и постоянным соотношением неол АФ 9-12 : вода: 1,0 : 99,0 (сечение 1); 5,0 : 95,0 (сечение 2); 15,0 : 85,0 (сечение 3); 25,0 : 75,0 (сечение 4). Сечение

5 характеризовалось переменным содержанием неонла АФ-9-12 и постоянным соотношением $\text{NaCl} : \text{вода} = 40,0 : 60,0$.

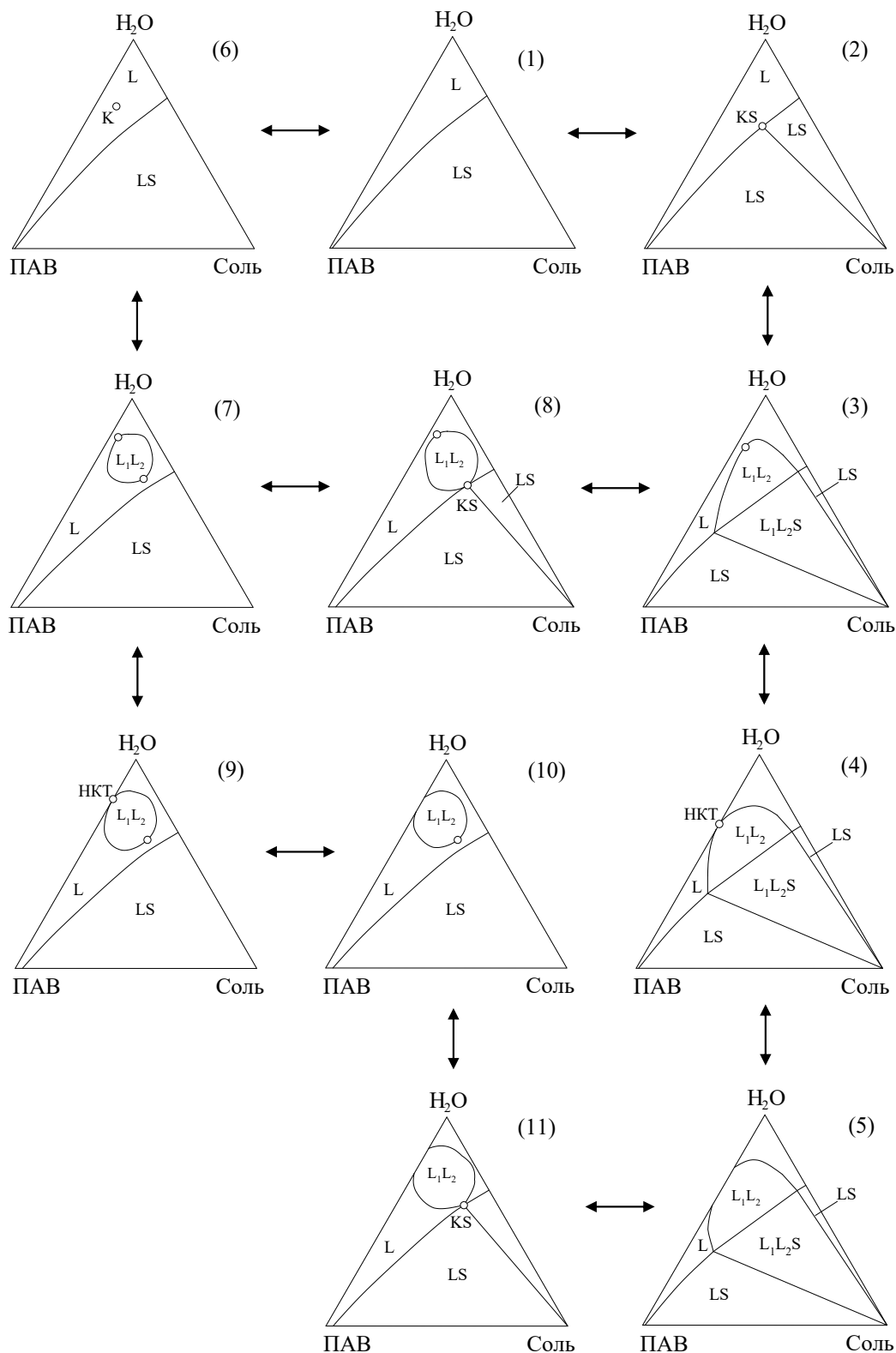


Рисунок 4.1 – Схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для солей, обладающих только высаливающим действием[181].

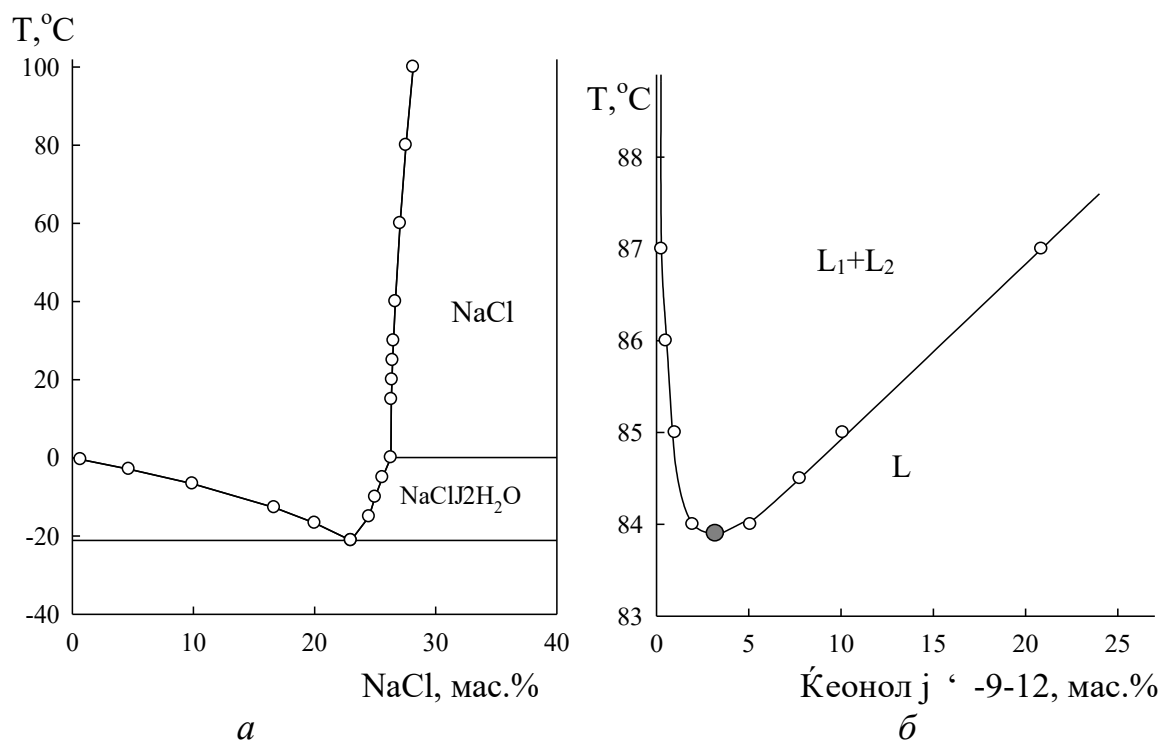


Рисунок 4.2 – Диаграмма состояния систем NaCl – вода (а) и неонол АФ 9-12 – вода (б)

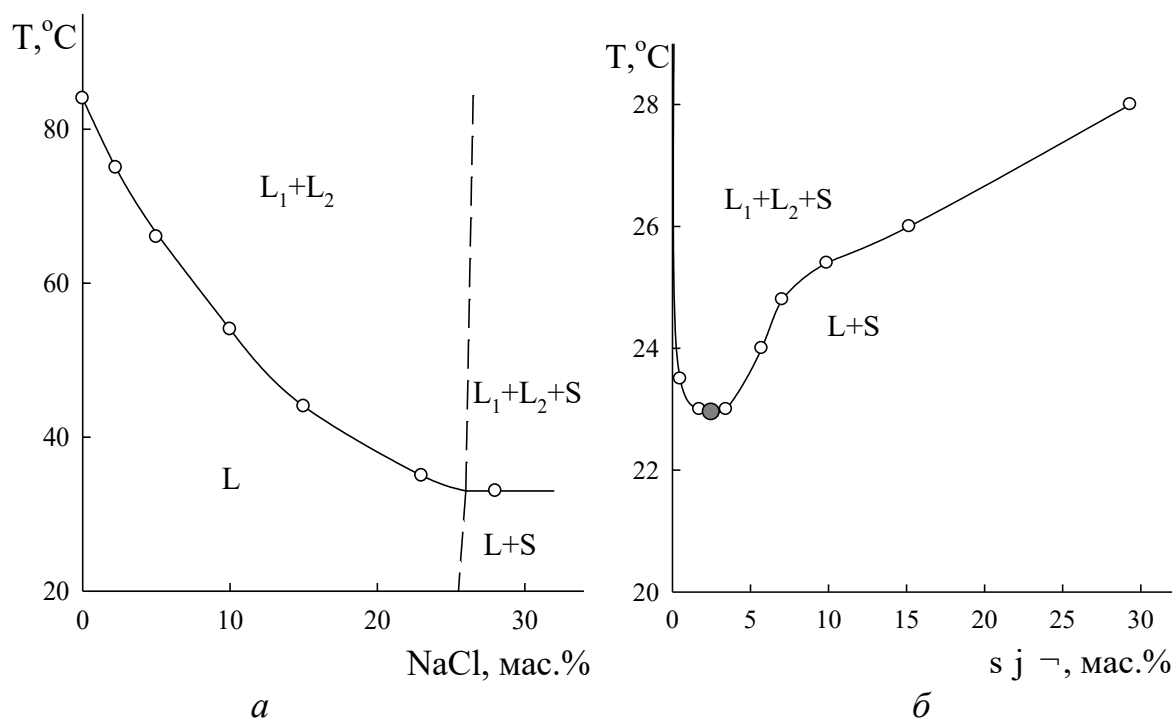


Рисунок 4.3 – Политермы сечений 2 (а) и 5 (б) диаграммы растворимости системы вода – неонол АФ 9-12 – NaCl.

Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А1, А2.

Политермы сечений 1–4 аналогичны и представлены на примере сечения 2 (см. рисунок 4.3 а). Политерма состоит из четырех ветвей, разделяющих области ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S) и кристаллизации хлорида натрия (L+S). Положение ветвей отвечающих фазовым переходам $L_1+L_2+S \leftrightarrow L_1+L_2$ и $L \leftrightarrow L+S$ установить не удалось в связи с высокой вязкостью смесей и медленным установлением равновесия.

Политерма сечения 5 (см. рисунок 4.3 б) состоит из трех ветвей, разграничивающих области кристаллизации хлорида натрия (L+S), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), расслаивания (L_1+L_2) и ненасыщенных растворов (L). Положение ветвей, отвечающих фазовым переходам $L \leftrightarrow L+S$ и $L_1+L_2+S \leftrightarrow L_1+L_2$ не установлено, так как они лежат при температурах выше 100°C. Ветвь политермы, отвечающая фазовому переходу $L_1+L_2+S \leftrightarrow L+S$ характеризуется критической точкой (23°C; 2,5 мас.% неанола АФ 9-12) и определяет температуру начала расслаивания в системе.

На основании полученных данных был построен ряд изотермических разрезов температурной призмы состава системы вода – неанол АФ 9-12 – NaCl при 10, 23, 60, 84 и 90°C с целью выявления схемы топологической трансформации фазовой диаграммы системы с изменением температуры (см. рисунок 4.4).

В интервале температур 10–23°C в системе вода – неанол АФ-9-12 – NaCl существуют две области: ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации хлорида натрия (L+S). С ростом температуры растворимость соли в растворах неанола АФ-9-12 незначительно увеличивается (см. рисунок 4.4 а).

При температуре 23°C на линии растворимости NaCl наблюдается появление критической точки KS и критической ноды монотектического равновесия KS–NaCl (см. рисунок 4.4 б). Состав критической точки: 24,0% NaCl, 3,0 % неанола АФ 9-12, 73,0 % воды. Дальнейшее увеличение температуры приводит к

развитию критической точки в область расслаивания (L_1+L_2) с примыкающей к ней областью монотектического равновесия (L_1+L_2+NaCl).

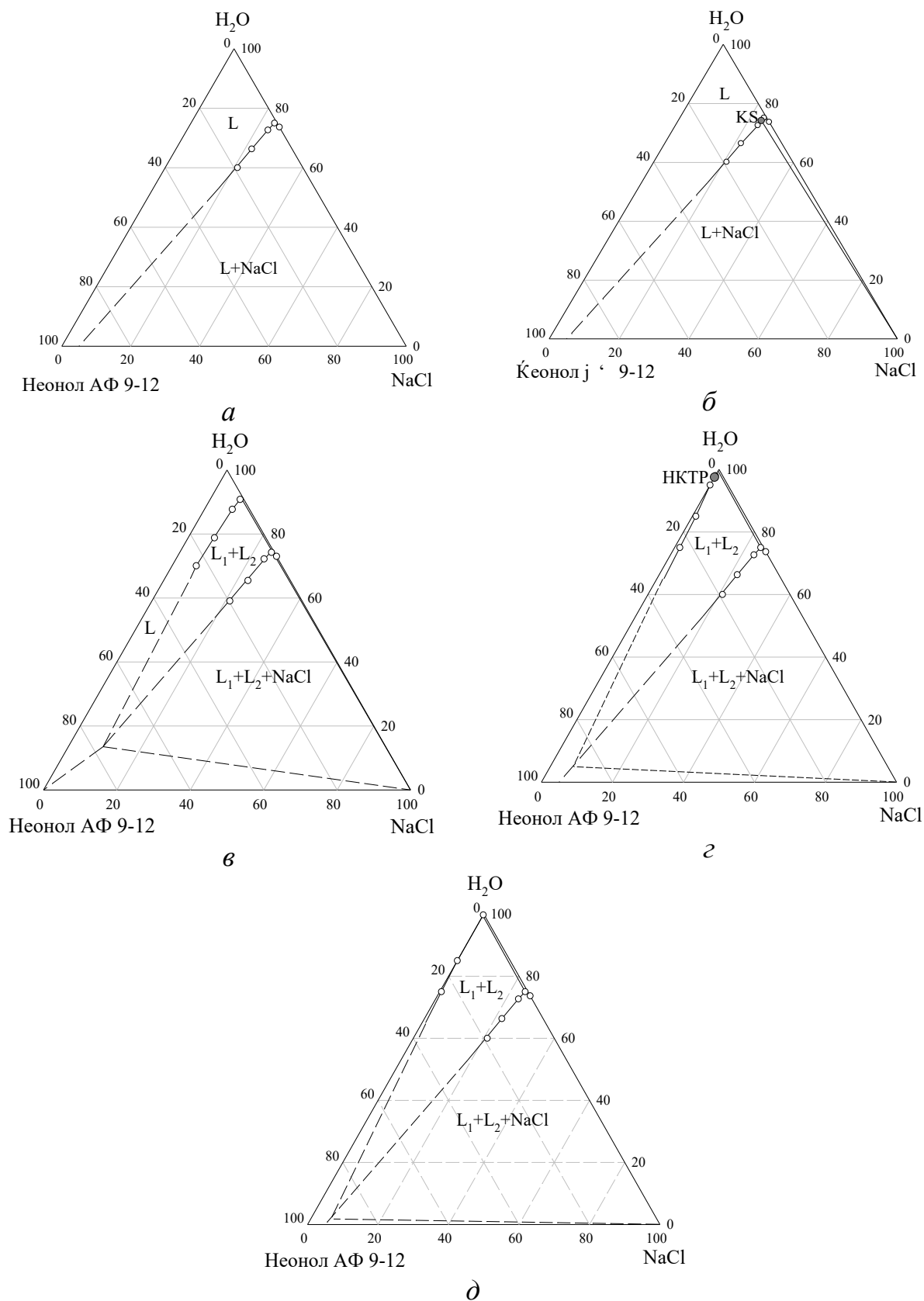


Рисунок 4.4 – Диаграмма растворимости системы вода – неонол АФ-9-12 – NaCl при 10°C (а), 23°C (б), 60°C (в), 84°C (г), 90°C (д).

Фазовая диаграмма характеризуется пятью областями: ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия и кристаллизации хлорида натрия (см. рисунок 4.4 в).

При температуре 84°C область расслаивания касается своей критической точкой стороны вода –неонол АФ 9-12 в точке, отвечающей критическому составу двойной подсистемы вода –неонол АФ 9-12 (см. рисунок 4.4 г). Последующее увеличение температуры приводит к дальнейшему расширению области расслаивания (см. рисунок 4.4 д). Дальнейшее увеличение температуры не приводит к качественным изменениям диаграммы растворимости, наблюдается лишь расширение области расслаивания и уменьшение области ненасыщенных растворов.

Данные по фазовым равновесиям в системе вода – неонол АФ 9-12 – NaCl позволили экспериментально доказать возможность реализации схемы 3 обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для случаев, когда соль обладает только высаливающим действием, а двойная подсистема вода – ПАВ характеризуется НКТР

4.3 Растворимость в системах вода – неонол АФ 9-25 – NaCl

Двойная система вода – хлорид натрия представлена на рисунке 4.2 а. Двойная система вода – неонол АФ-9-25 гомогенна во всем интервале жидкого состояния. Растворимость в системе вода – неонол АФ 9-25 – NaCl изучена политермически по пяти сечениям и изотермическим методом сечений при 25, 42, 60 и 70°C по четырем сечениям. Расположение сечений аналогично описанным ранее в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl. Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А3, А4.

Политермы сечений 1–4 аналогичны рассмотренным ранее для системы с неонолом АФ 9-12. Политерма сечения 5 (см. рисунок 4.5) состоит из трех ветвей, разграничивающих области кристаллизации хлорида натрия ($L+S$), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), расслаивания (L_1+L_2) и ненасыщенных рас-

творов (L). Положение ветвей отвечающих фазовым переходам $L \leftrightarrow L+S$ и $L_1+L_2+S \leftrightarrow L_1+L_2$ не установлено, так как они лежат при температурах выше 80°C . Ветвь политермы, отвечающая фазовому переходу $L_1+L_2+S \leftrightarrow L+S$ характеризуется критической точкой ($42^\circ\text{C}; 3,0\text{мас.}\%$ неанола АФ 9-25) и определяет температуру начала расслаивания в системе.

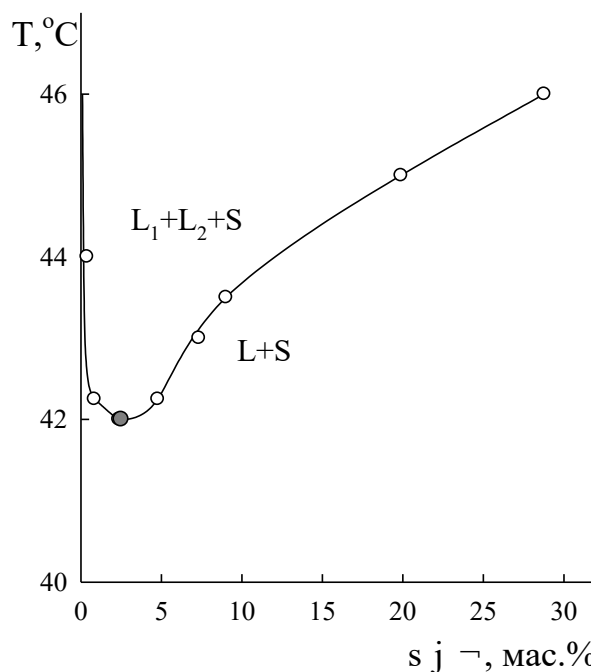


Рисунок 4.5 – Политерма сечения диаграммы растворимости системы вода – неанол АФ 9-25 – NaCl.

На основании полученных данных построен ряд изотермических разрезов температурной призмы состава системы вода – неанол АФ 9-25 – NaCl при 25, 42, 60 и 90°C с целью выявления схемы топологической трансформации фазовой диаграммы системы с изменением температуры (см. рисунок 4.6).

В интервале температур $25\text{--}42^\circ\text{C}$ в системе существуют две области: ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации хлорида натрия (L+S). Рост температуры приводит к незначительному увеличению растворимости хлорида натрия в растворах ПАВ, при этом высаливающее действие неанола АФ 9-25 по отношению к хлориду натрия минимально (см. рисунок 4.6 а).

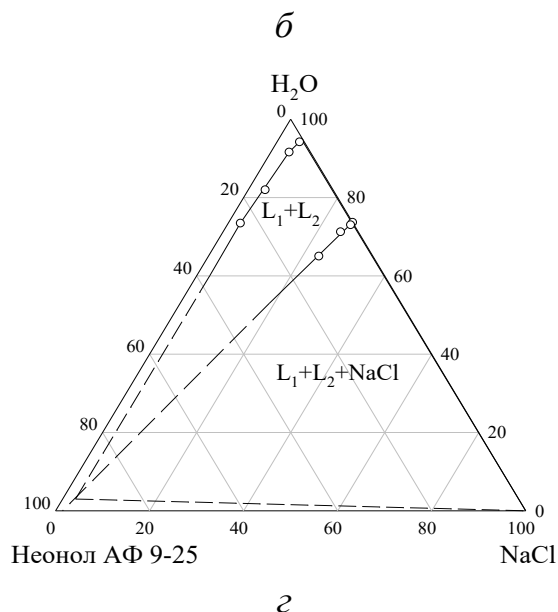
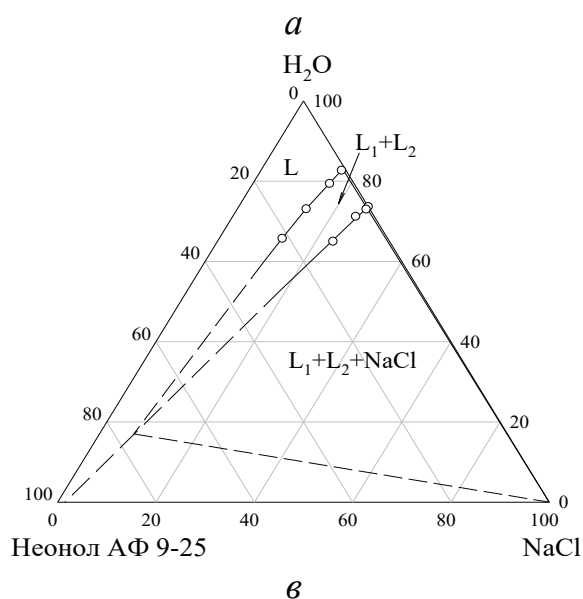
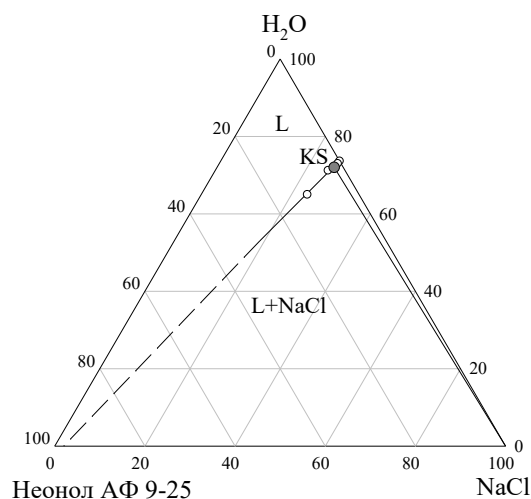
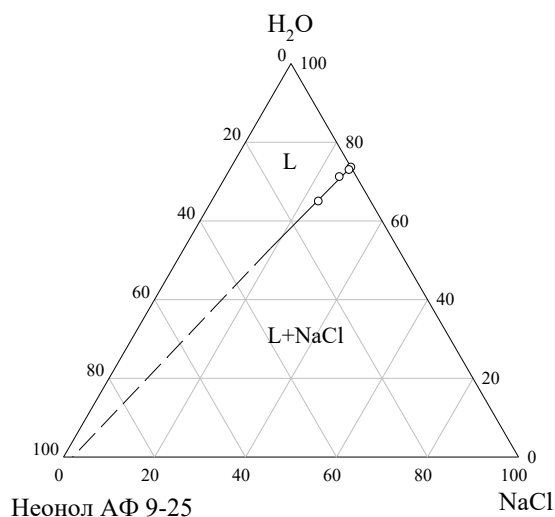


Рисунок 4.6 – Диаграмма растворимости системы вода – неонол АФ 9-25 –NaCl при 25°C(а), 42°C(б), 60°C(в), 90°C(г).

При температуре 42°C на линии растворимости NaCl наблюдается появление критической точки KS и критической ноды монотектического равновесия KS–NaCl (см. рисунок 4.6 б). Состав критической точки: 26,0% NaCl, 3,0 % неонولا АФ-9-12, 71,0 % воды. Дальнейшее увеличение температуры приводит к развитию критической точки в область расслаивания (L_1+L_2) с примыкающей к ней областью монотектического равновесия (L_1+L_2+NaCl). Фазовая диаграмма характеризуется пятью областями: ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия и кристаллизации хлорида натрия (см. рисунок 4.6 в).

Последующий рост температуры не приводит к качественным изменениям фазовой диаграммы, наблюдается лишь расширение границ области расслаивания и монотектического равновесия (см. рисунок 4.6 г).

Полученные данные по фазовым равновесиям в системе вода – неонол АФ 9-25 – NaCl подтвердили возможность реализации схемы 1 обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированный ПАВ – неорганическая соль для случая, когда соль обладает только высаливающим действием, а двойная подсистема вода – ПАВ является гомогенной во всем интервале жидкого состояния.

4.4 Растворимость в системе вода – неонол АФ 9-12 – MgCl_2

Диаграмма растворимости системы вода – MgCl_2 представлена на рисунке 4.7 [215, 216]. Система характеризуется двумя эвтектическими равновесиями при минус 33,6°C (20,6 мас.% MgCl_2), минус 19,4°C (33,3 мас.% MgCl_2) и тремя перитектическими равновесиями при минус 3,4°C (34,5 мас.% MgCl_2), 116,7°C (46,2 мас.% MgCl_2) и 181,5°C (55,8 мас.% MgCl_2). В системе существует 5 кристаллогидратов. В исследуемом интервале температур стабильным является кристаллогидрат $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Бинарная система вода – неонол АФ 9-12 рассмотрена ранее в разделе 4.2.

Экспериментально установлено, что безводный MgCl_2 и кристаллогидрат $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в исследуемых ПАВ практически не растворяются. С ростом температуры растворимость солей в ПАВ практически не меняется.

Растворимость в системе вода – неонол АФ 9-12 – MgCl_2 изучена политермически по восьми сечениям (1–8). Сечения 1–4 характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением MgCl_2 : неонол АФ 9-12 равным 90,0 : 10,0 (сечение 1); 80,0 : 20,0 (сечение 2); 60,0 : 40,0 (сечение 3) и 40,0 : 60,0 (сечение 4). Сечения 5–7 являются изогидрическими, содержащие 90,0; 80,0 и 75,0 мас.% воды. Смеси, отвечающие сечению 8, имели постоянное соотношение MgCl_2 : вода = 17,0 : 83,0 и переменное содержание неонла АФ 9-12. Положение линии насыщенных растворов установлено изотермическим ме-

тодом сечений с помощью четырех сечений (8–12) исходящих из точки, отвечающей гексагидрату хлорида магния, в точки с соотношением вода : неонол АФ 9-12 (мас,%): 5,0 : 95,0; 15,0 : 85,0; 25,0 : 75,0 и 35,0 : 65,0.

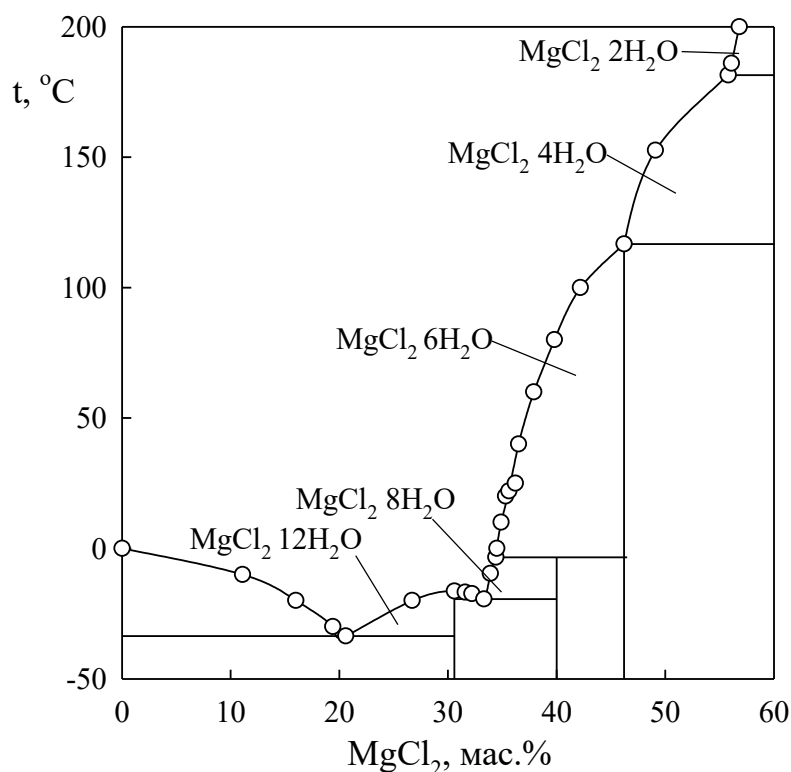


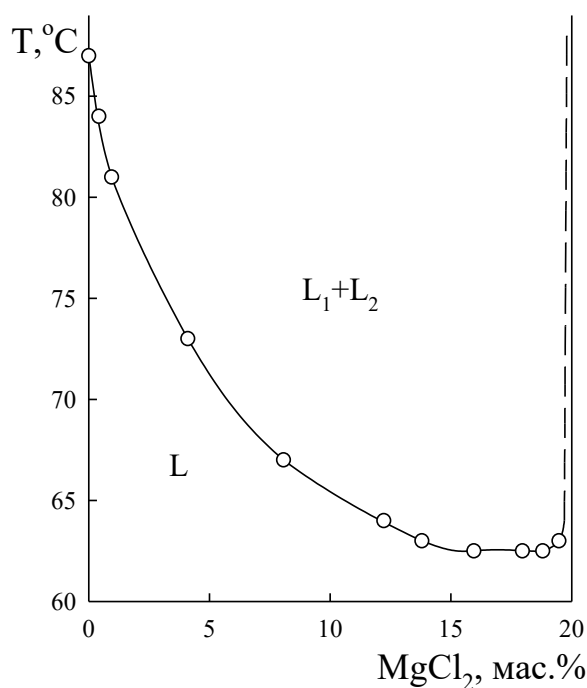
Рисунок 4.7 – Диаграмма состояния системы MgCl_2 – вода.

Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А5, А6.

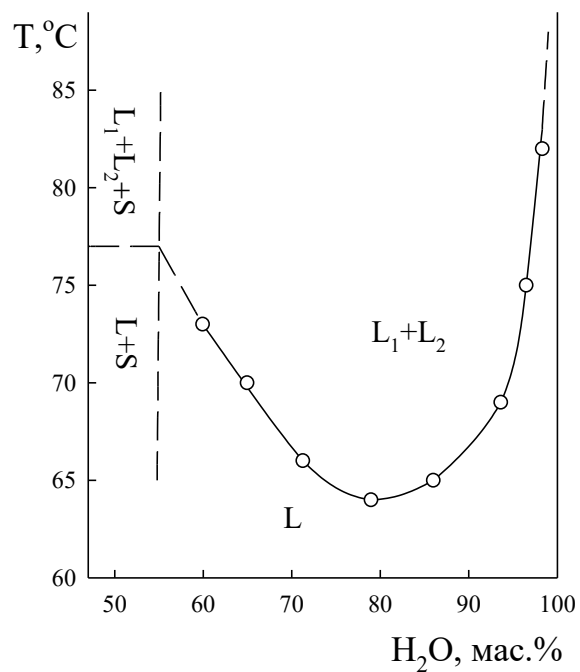
Политермы сечений 1–4 подобны и рассмотрены на примере сечения 2 (см. рисунок 4.8б). Политерма состоит из четырех ветвей разделяющих области ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S) и кристаллизации гексагидрата хлорида магния (L+S). Положение ветвей, отвечающих фазовым переходам с участием твердых фаз, установить не удалось в связи с высокой вязкостью смесей и медленным установлением равновесия.

Политермы изогидрических сечений аналогичны и представлены на примере сечения 6 (см. рисунок 4.8а). Политерма имеет одну линию, отвечающую фазовому переходу $L \leftrightarrow L_1+L_2$, начинающуюся в точке, отвечающей темпера-

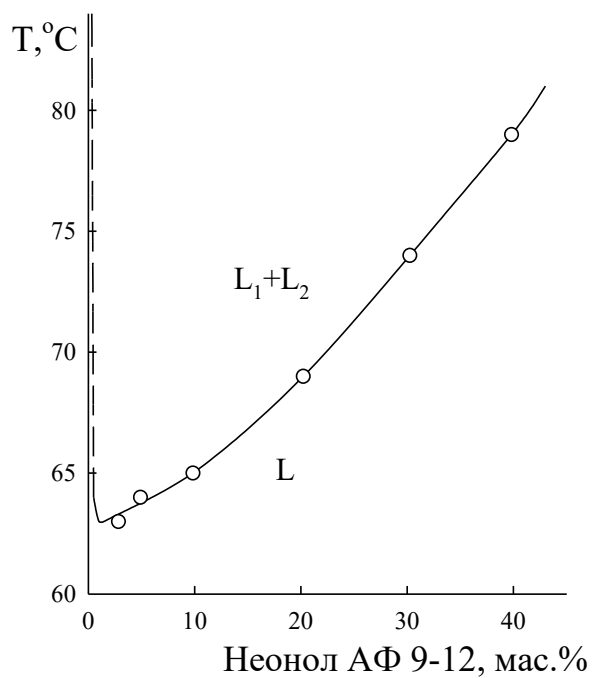
туре расслоения раствора ПАВ, проходящую через минимум и асимптотически приближающуюся к линии, отвечающей раствору хлорида магния.



а



б



в

Рисунок 4.8 – Политермы сечений 2 (а), 6 (б) и 8 (в) диаграммы растворимости системы вода – неонол АФ 9-12 – MgCl_2 .

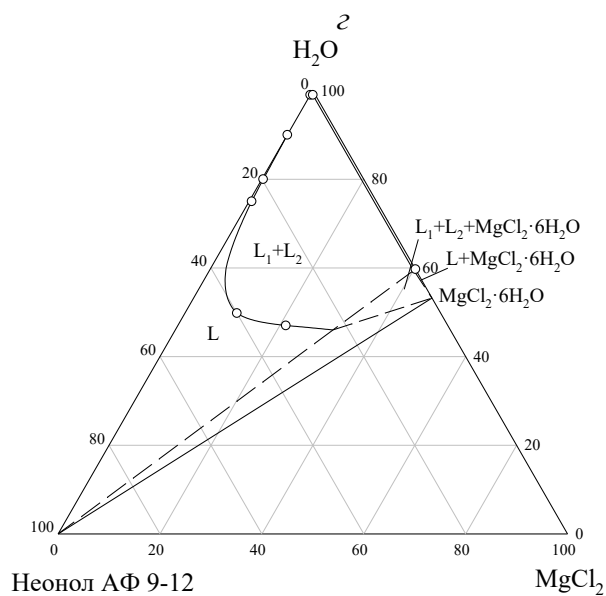
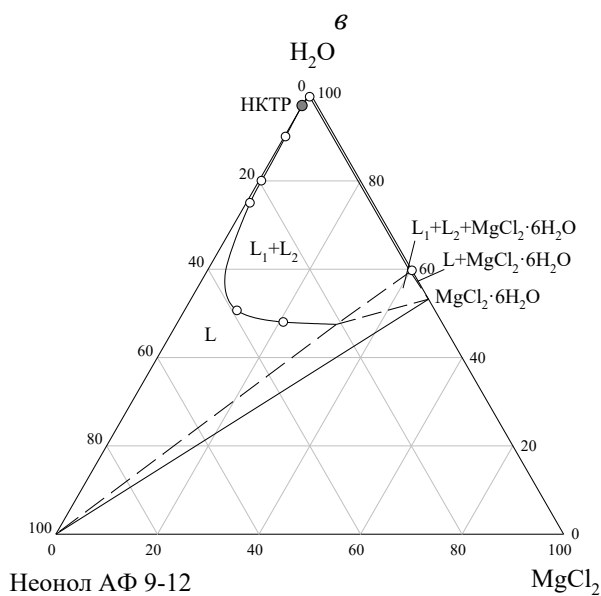
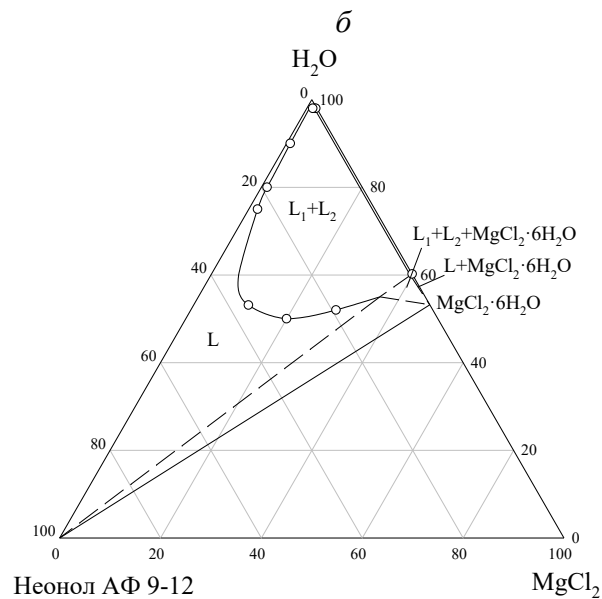
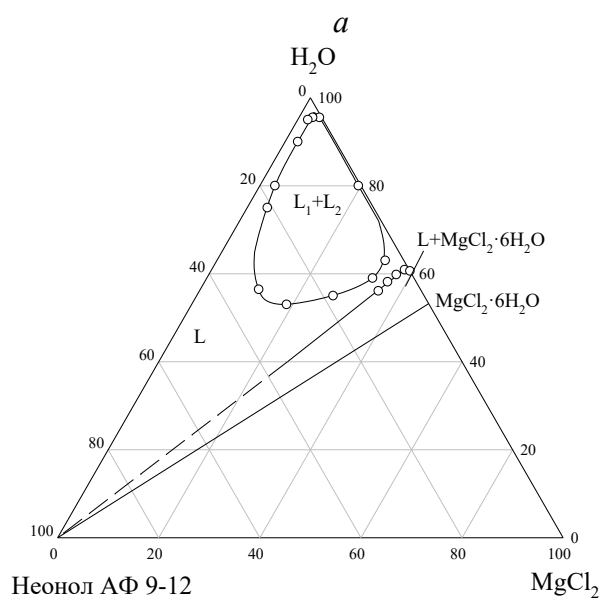
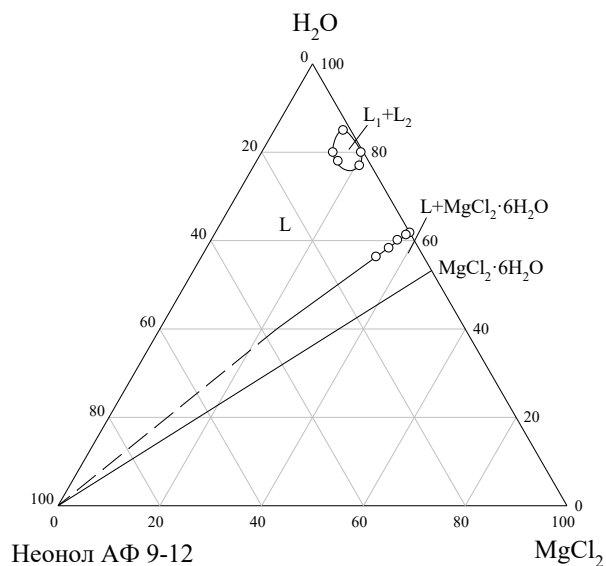
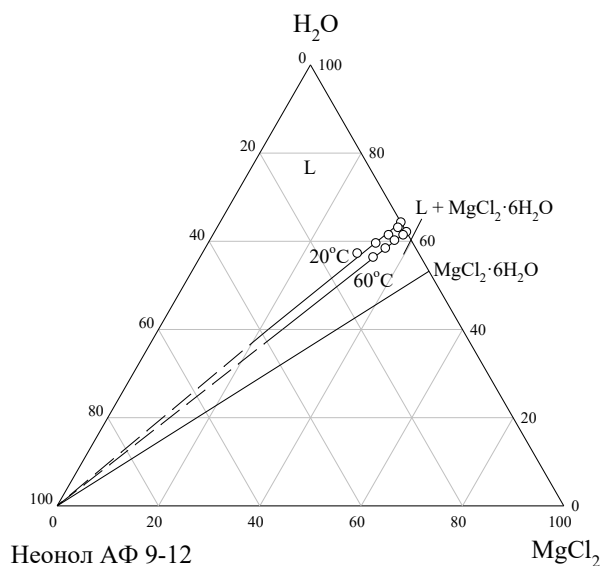


Рисунок 4.9 – Діаграма розчинимості системи вода – неонол АФ-9-12 – MgCl_2 при 20 и 60°C (а), 63°C (б), 75°C (в), 80°C (г), 84°C (д) и 85°C (е).

Наличие минимума объясняется переходом от высаливающего действия, обусловленного в первую очередь влиянием хлорид ионов, к всаливающему, обусловленному доминирующим влиянием катиона магния. Вид политермы сечения 8 (см. рисунок 4.9в) подобен политермам изогидрических сечений.

На основании полученных экспериментальных данных показаны особенности топологической трансформации фазовой диаграммы системы вода– неонол АФ 9-12 – MgCl_2 с изменением температуры (см. рисунок 4.9).

В интервале температур 20–63°C фазовая диаграмма характеризуется двумя областями – ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации гексагидрата хлорида магния ($\text{L} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Установлено, что с ростом температуры область ненасыщенных растворов увеличивается (см. рисунок 4.9 а).

При температуре 63°C в гомогенной области возникает область расслаивания ($\text{L}_1 + \text{L}_2$) ограниченная замкнутой бинодальной кривой (см. рисунок 4.9б). Дальнейший рост температуры приводит к расширению области расслаивания (см. рисунок 4.9в).

При некоторой температуре, точное значение которой установить не удалось в связи с трудностью фиксирования фазовых переходов с участием гексагидрата хлорида магния, происходит соприкосновение критической точки бинодальной кривой и линии растворимости гексагидрата хлорида магния, вследствие чего возникает область монотектического равновесия ($\text{L}_1 + \text{L}_2 + \text{S}$, см. рисунок 4.9г). Дальнейший рост температуры сопровождается увеличением области расслаивания и монотектического равновесия.

При температуре 84°C бинодальная кривая касается своей критической точкой стороны вода – неонол АФ 9-12 в точке, отвечающей критическому составу двойной подсистемы вода – неонол АФ 9-12 (см. рисунок 4.9д). Последующее увеличение температуры приводит к дальнейшему расширению области расслаивания, качественных изменений фазовой диаграммы при этом не наблюдается (см. рисунок 4.9е).

Таким образом, схема топологической трансформации фазовой диаграммы вода – неонол АФ 9-12 – MgCl_2 соответствует обобщенной схеме топологи-

ческой трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для случая, когда двойная подсистема вода – ПАВ характеризуется НКТР, а соль обладает слабым высаливающим действием.

4.5 Растворимость в системе вода – неол АФ 9-25 – MgCl_2

Фазовые равновесия в системе вода – неол АФ 9-25 – MgCl_2 изучены визуально-политермическим методом с помощью шести сечений: изогидрического, содержащего 75,0 мас.% воды (сечение 1), сечения исходящего из вершины неола АФ 9-25 в точку с соотношением MgCl_2 : вода равным 25,0 : 75,0 (сечение 2), двух сечений, исходящих из вершины воды в точки с соотношением MgCl_2 : неол АФ 9-25 равным 90,0 : 10,0 (сечение 3) и 80,0 : 20,0 (сечение 4), и двух сечений, исходящих из точки отвечающей гексагидрату хлорида магния на сторону вода : неол АФ 9-25 в точки с соотношением 35,0 : 65,0 (сечение 5) и 50,0 : 50,0 (сечение 6). Вид политерм всех сечений подобен описанным ранее для системы с неолом АФ 9-12.

Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А7.

На основании полученных политерм установлено, что в интервале температур 25–75°C на фазовой диаграмме системы присутствуют две области – ненасыщенных растворов и кристаллизации гексагидрата хлорида магния. При дальнейшем увеличении температуры в гомогенной области возникает область расслаивания, ограниченная замкнутой бинодальной кривой, расширяющаяся с ростом температуры (см. рисунок 4.10). Очевидно, при дальнейшем росте температуры возможно образование области монотектического равновесия, аналогично системе вода – неол АФ 9-12 – MgCl_2 , однако экспериментально подтвердить это не удалось в связи с невозможностью проведения исследований при температурах выше 95°C.

Таким образом, схема топологической трансформации фазовой диаграммы вода – неол АФ 9-25 – MgCl_2 в интервале изученных температур, соответствует части обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диа-

грамм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, для случая, когда двойная подсистема вода – ПАВ является гомогенной во всем интервале.

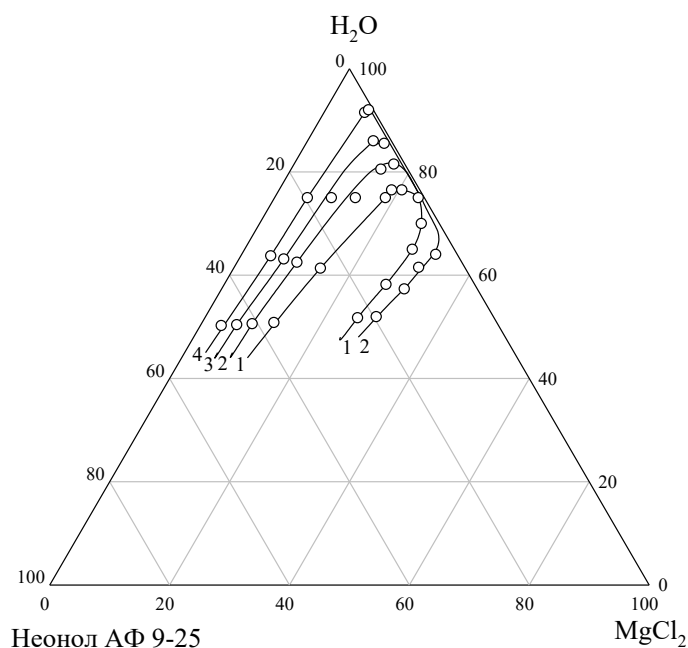


Рисунок 4.10 – Граница области расслаивания системы вода – неонол АФ 9-25 – MgCl_2 при 80,0 (1), 82,5 (2), 85,0 (3) и 90,0°C (4).

4.6 Фазовые равновесия в системе вода – неонол – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Растворимость в системах вода – неонол – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C изучена изотермическим методом сечений. Исследовано 4 сечения треугольника, исходящих из вершины соли на сторону вода – ПАВ, с соотношением (мас.%) неонол:вода 5,0 : 95,0, 15,0 : 85,0, 25,0 : 75,0 и 35,0 : 65,0. Область вблизи вершины ПАВ подробно не изучалась ввиду высокой вязкости растворов и длительного установления равновесия. Данные по составам насыщенных растворов в приложении А8 и А9, данные по функциональным зависимостям показателя преломления представлены в приложении А10 и А11. Фазовые диаграммы изученных систем представлены на рисунках 4.11 и 4.12 [202].

Область расслаивания в обеих системах смещена к стороне сульфат аммония – вода и располагается близко к вершине воды: 87% H_2O для системы с неонолом АФ 9-12 и 85% H_2O – с неонолом АФ 9-25. Область кристаллизации

сульфата аммония незначительна. Критические точки области расслаивания, определенные по правилу Алексева, отмечены на рисунке черным цветом.

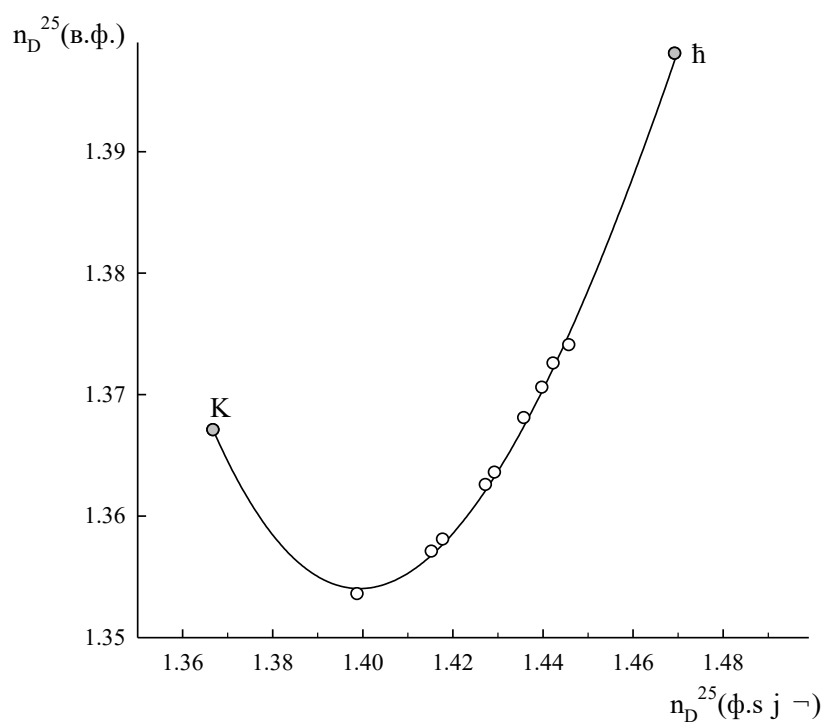
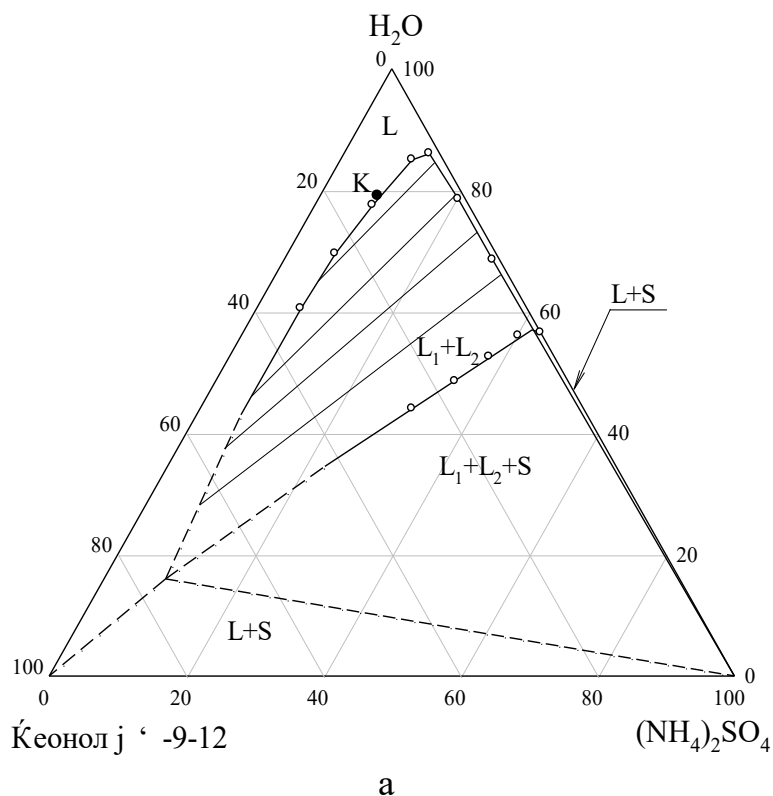
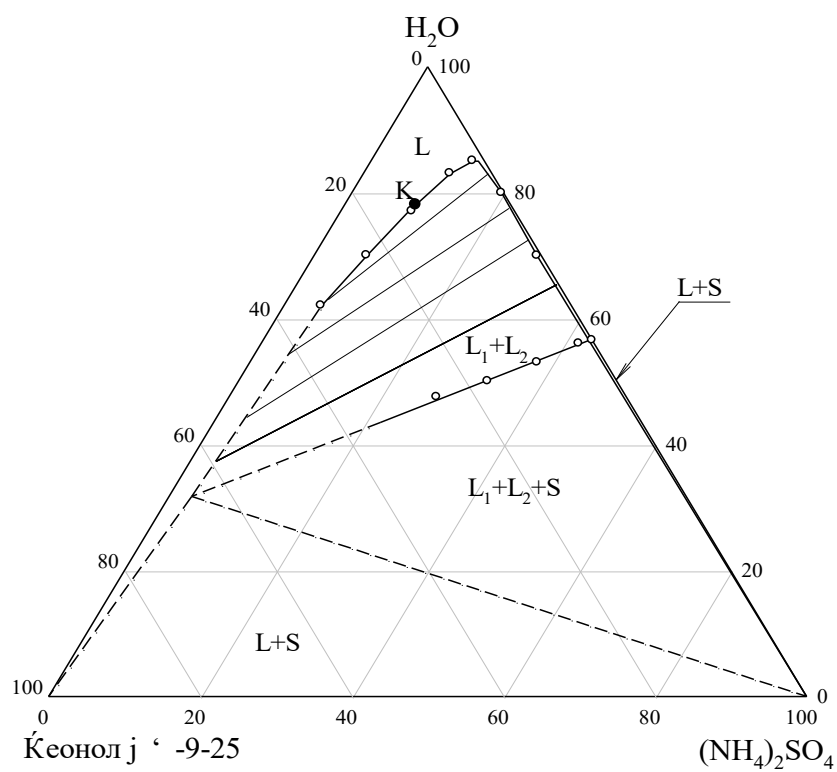
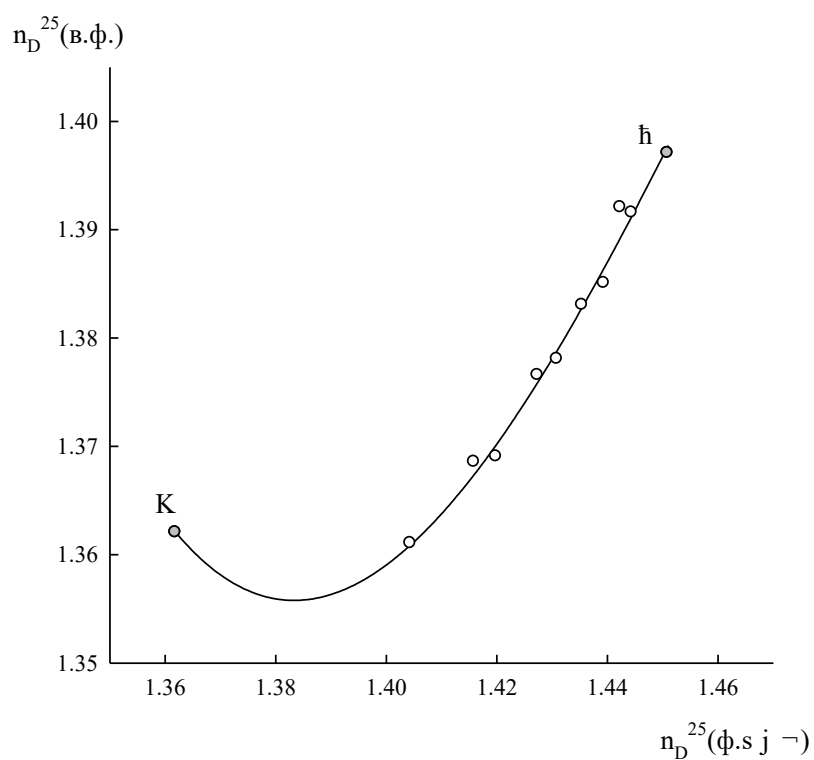


Рисунок 4.11 – Диаграмма растворимости (а) и кривая соответствия (б) системы вода – неонол АФ 9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C.



а



б

Рисунок 4.12 – Диаграмма растворимости (а) и кривая соответствия (б) системы вода – неол АФ 9-25 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C .

Ноды в области расслаивания расходятся в направлении стороны сульфат аммония – вода, что свидетельствует о доминирующем взаимодействии в ука-

занной подсистеме. Характер распределения нод также свидетельствует о том, что ПАВ концентрируется преимущественно в органической фазе, что является благоприятствующим фактором при осуществлении экстракции. Водная фаза представляет собой раствор сульфата аммония, содержащий менее 0,5 мас.% ПАВ. Кроме того, содержание воды в органической фазе превышает 85 мас.% в системе с неонолом АФ 9-12 и 70 мас.% в системе с неонолом АФ 9-25.

Единый вид кривых соответствия (см. рисунки 4.14б и 4.15б, К – критическая точка, М – монотектика) свидетельствует об установлении равновесия в системах.

С целью оценки влияния температуры на границы области расслаивания визуально-политермическим методом по четырем сечениям изучена растворимость в системах вода – неонол – сульфат аммония в интервале температур 25–90°C. Два сечения характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением (мас. %) ПАВ : вода равным 15,0 : 85,0 и 25,0 : 75,0; два сечения имели переменное содержание воды и фиксированное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: ПАВ равное 50,0 : 50,0 и 75,0 : 25,0 [217].

Установлено, что с ростом температуры область расслаивания приближается к вершине воды и двойной подсистеме ПАВ – вода, то есть наблюдается ее расширение (см. рисунок 4.13). При этом имеются различия в температурно-концентрационных параметрах границ области расслаивания между неонолами АФ-9-12 и АФ-9-25.

При температурах близких к комнатной (до 40°C) концентрационные границы области расслаивания практически идентичны для обеих систем, что обусловлено высокой высаливающей способностью сульфат-иона, который в свою очередь нивелирует различие в способности к высаливанию для обоих ПАВ. Последующее увеличение температуры приводит к дифференцированию неонолов по способности к высаливанию. В системе с неонолом АФ 9-12 область расслаивания расширяется и при достижении температуры 84°C, отвечающей нижней критической температуре растворения (НКТР) в системе неонол АФ 9-12 – вода, область расслаивания касается двойной подсистемы ПАВ – во-

да. В случае системы с неонолом АФ 9-25 увеличение температуры выше 40°C не приводит к существенным изменениям в расширении границ области расслаивания.

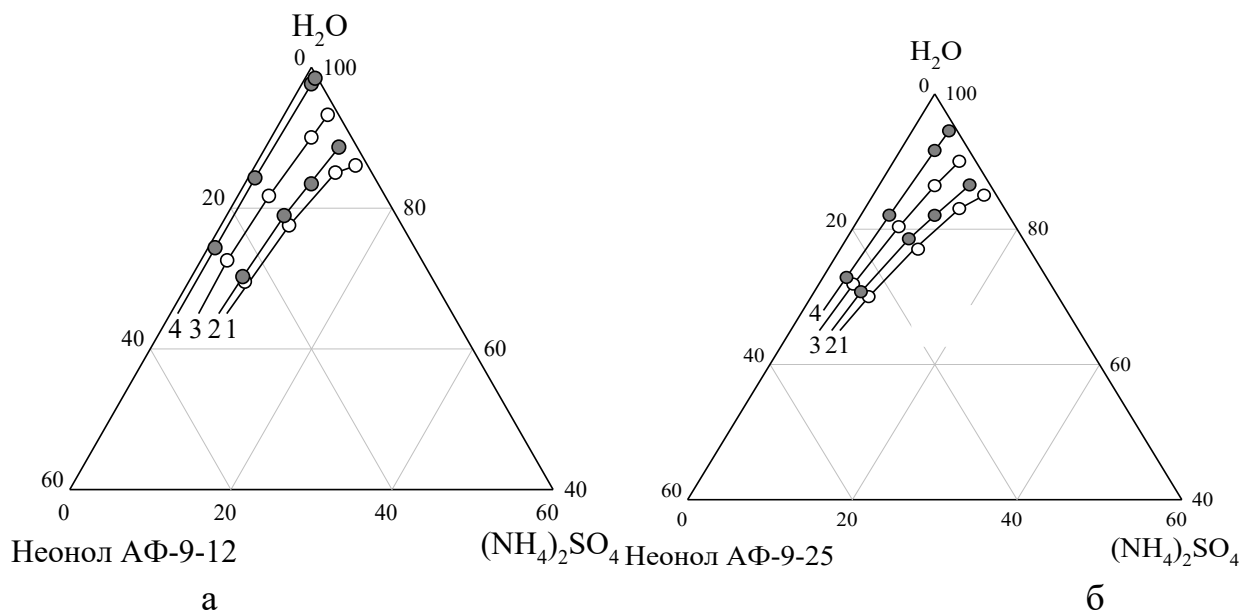


Рисунок 4.13 – Граница области расслаивания в системах вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония (а) и вода – неонол АФ 9-25 – вода (б) при различных температурах (°C): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80.

Таким образом, топологическая трансформация фазовой диаграммы системы вода – неонол АФ 9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аналогична рассмотренной ранее для системы вода – неонол АФ 9-12– NaCl . Очевидно, качественных изменений в топологии диаграммы растворимости системы вода – неонол АФ 9-25 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не наблюдается даже при достижении температуры выше 90°C, а схема топологической трансформации для указанной системы аналогична рассмотренной ранее для системы вода – неонол АФ 9-25 – NaCl .

4.7 Растворимость в системах вода – неонол – Na_2SO_4

Изучение фазовых равновесий в системах вода – неонол – сульфат аммония и вода – неонол – хлорид натрия показало, что при равной температуре области расслаивания в системах с неонолом АФ 9-12 больше по площади и ближе к вершине воды, чем в системах с неонолом АФ 9-25, поэтому целесообразным является использование для экстракции неонола АФ 9-12, обладающего меньшей гидрофильностью и, следовательно, большей способностью к высали-

ванию, как отмечалось в разделе 3.5. По этой причине с сульфатом натрия исследованы фазовые равновесия только в системе с неололом АФ 9-12.

Границы области расслаивания в системе вода – неолол АФ 9-12 – сульфат натрия при 25°C определены методом изотермического титрования (см. раздел 3.3). Изотермическим методом сечения исследованы четыре сечения, исходящих из вершины сульфата натрия на сторону неолол АФ 9-12 – вода, с соотношением (мас. %) неолол АФ 9-12 : вода, равным 35 : 65, 25 : 75, 15 : 85 и 5 : 95 мас.%. Данные по составам насыщенных растворов в приложении А14, данные по функциональным зависимостям показателя преломления представлены в приложении А15.

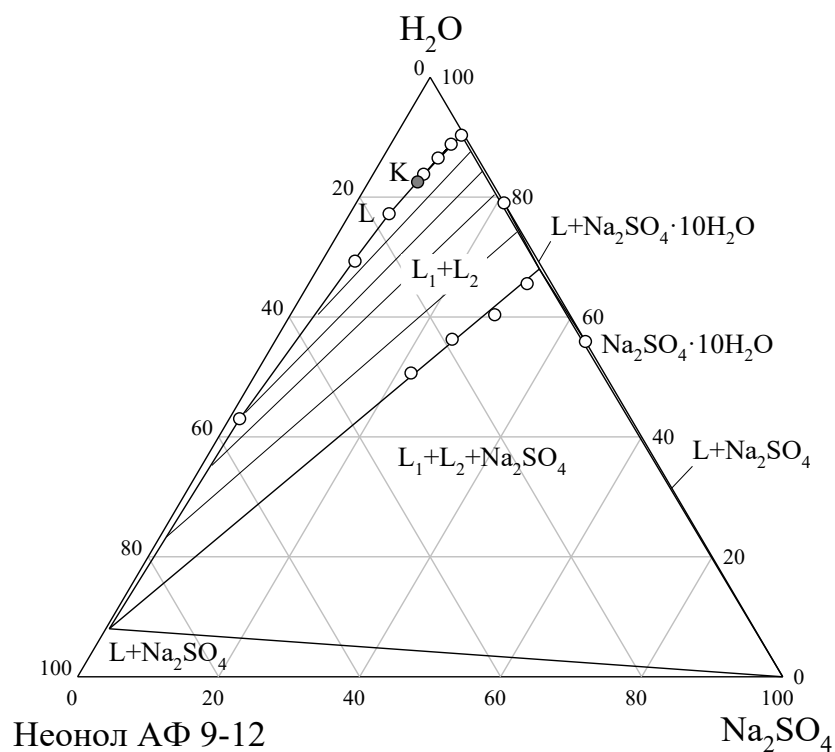
На фазовой диаграмме системы вода – неолол АФ 9-12 – сульфат натрия (см. рисунок 4.14) обнаружены области ненасыщенных растворов (L), расслаивания ($L_1 + L_2$), монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$), кристаллизации безводного и десятиводного сульфата натрия ($L + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $L + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ соответственно). Установлено, что неолол АФ 9-12 обладает дегидратирующим действием в отношении декагидрата сульфата натрия, в результате чего равновесной твердой фазой в области монотектического равновесия становится безводный сульфат натрия.

Единый вид кривой соответствия (см. рисунок 4.14б, К – критическая точка, М – монотектика) свидетельствует об установлении равновесия в системах.

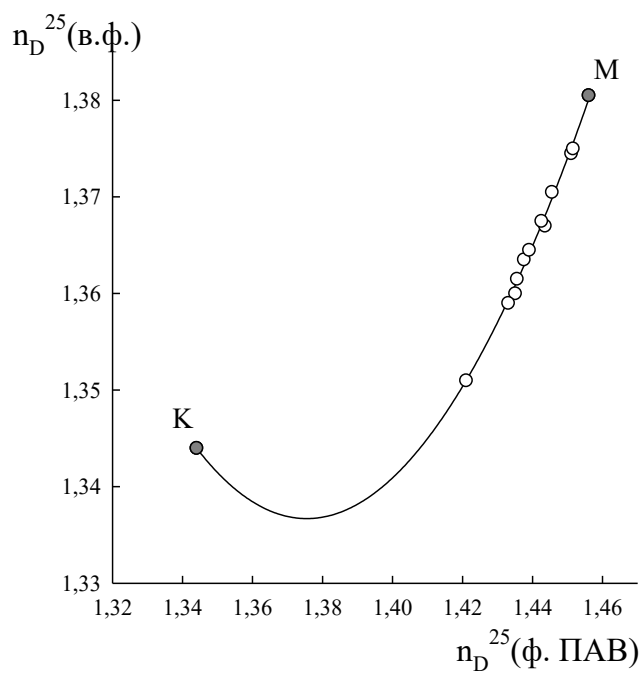
Состав твердой фазы был подтвержден видом графиков функциональных зависимостей показателей преломления жидкой фазы исследованных сечений и термогравиметрическими исследованиями. Положение эвтонической точки, отвечающей совместной кристаллизации безводного и десятиводного сульфата натрия, установлено не было, и на рисунке она не обозначена. Критическая точка области расслаивания (К) отмечена на рисунке серым цветом.

Область расслаивания смещена к бинарной системе вода–сульфат натрия и существует при содержании воды в смесях менее 90.0 мас.%. Ноды расходятся в направлении бинарной системы вода – сульфат натрия, что свидетельствует о

доминирующем воздействии указанных компонентов. Характер распределения нод в системе подобен описанному ранее для систем с сульфатом аммония [218].



а



б

Рисунок 4.14 – Диаграмма растворимости (а) и кривая соответствия (б) системы вода – неол АФ 9-12 – Na_2SO_4 при 25°C .

4.8 Обсуждение результатов

Проведенные исследования позволили подтвердить варианты 1, 2, 3 и 4.1 обобщенной схемы топологической трансформации систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль.

Система вода – неонол АФ 9-25 – хлорид натрия отвечает случаю, когда двойная система ПАВ – вода является гомогенной во всем интервале жидкого состояния, а соль обладает только высаливающим действием, поэтому топологическая трансформация фазовой диаграммы отвечает варианту 1. Ранее указанная схема была подтверждена на примере систем вода – синтанол ДС-10 – хлорид натрия [90] и вода – синтанол ДС-10 – бромид калия [219].

Вариант 2, отвечающий случаю гомогенной во всем интервале жидкого состояния системы вода – ПАВ и соли обладающей слабым высаливающим действием, частично подтвержден на примере системы вода – неонол АФ 9-25 – хлорид магния. Ранее данный вариант был подтвержден на примере системы вода – синтанол ДС-10 – хлорид магния [220].

Система вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия отвечает случаю, когда двойная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает только высаливающим действием, поэтому топологическая трансформация фазовой диаграммы отвечает варианту 3. Возможность реализации указанного варианта в системах с оксиэтилированными ПАВ экспериментально доказана впервые.

Вариант 4.1, отвечающий случаю двойной системы вода – ПАВ характеризующейся НКТР и соли обладающей слабым высаливающим действием подтвержден на примере системы вода – неонол АФ 9-12 – хлорид магния. Возможность реализации указанного варианта экспериментально доказана впервые.

ГЛАВА 5 ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Экстракционные системы на основе неонов могут представлять определенный практический интерес, поскольку они не содержат токсичных, пожароопасных или дорогостоящих компонентов, расслаивание в них существует в широком интервале температур и концентраций. Кроме этого сами ПАВ по своему строению подобны ряду нейтральных кислородсодержащим реагентам (спиртам и простым эфирам), в связи с чем, существует возможность прогнозирования круга извлекаемых ионов. Высокое содержание в экстракте воды определяет высокое значение диэлектрической проницаемости среды, что потенциально благоприятно для извлечения полярных соединений, например, биоактивных веществ, водорастворимых комплексообразующих реагентов, что позволит расширить ассортимент извлекаемых соединений. Растворимость экстракта в воде и большинстве полярных растворителей позволяет упростить проведение гибридных экстракционно-комплексометрических, экстракционно-фотометрических и других физико-химических определений.

5.1 Оптимизация температурно-концентрационных параметров экстракции

Ключевым критерием при выборе оптимальных температурно-концентрационных параметров для экстракции является минимально возможное содержание ПАВ и соли в расслаивающейся системе, определяемое по фазовой диаграмме и обеспечивающее при этом приемлемое для экстракции соотношение фаз, быстрое расслоение, наличие четкой границы раздела, позволяющей осуществить их разделение. В ряде случаев, например, для спектрофотометрических исследований важна оптическая прозрачность фаз.

В качестве ПАВ использовали неонол АФ 9-12, который обладает большей способностью к высаливанию в сравнении с неонолом АФ 9-25, что позволяет осуществлять экстракцию при меньшей температуре и при большей концентрации воды в экстракционной системе.

Оптимальные параметры экстракции, определенные на основании указанных выше критериев, и характеристики области расслаивания для систем вода – неонол АФ 9-12 – высаливатель представлены в таблице 5.1. В силу близкой высаливающей способности сульфатов аммония и сульфата натрия при 25°C, а также сульфата аммония и хлорида натрия при 60°C выбраны единые для всех систем концентрационные параметры экстракции.

Таблица 5.1 – Параметры экстракции в системах вода – неонол АФ-9-12 – высаливатель.

Высаливатель		Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl
Концентрация компонентов, мас. %	Соль	15,0			
	ПАВ	5,0			
	Вода	80,0			
Температура, °C		25	25	60	60
pH _{равн}					
V _{отн}		0,05	0,10	0,07	0,10
C _{max} , моль/л	HCl	< 1,2	< 0,6	< 1,5	< 1,5
	H ₂ SO ₄	< 1,5	< 0,8	< 2,0	< 1,5

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

Важную роль при выборе экстракционных систем играет интервал кислотности, при котором существует расслаивание, и относительный объем экстракта (V_{отн.}, отношение объема экстракта к общему объему системы). В целом эти показатели коррелируют с величиной высаливающего действия катионов и температурой осуществления экстракции (см. таблицу 5.1, рисунок 5.1). Увеличение температуры в системе с сульфатом аммония приводит к уменьшению V_{отн.} и увеличению C_{max} вследствие роста высаливающей способности соли.

Введение кислот приводит к частичному протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул неанола АФ 9-12 и, вследствие этого, к снижению их способности к высаливанию, то есть кислоты выступают гомогенизаторами подобных расслаивающихся систем. Очевидно, чем выше высаливающая способность соли (или температура при неизменном высаливателе), тем шире интервал кислотности. При этом, C_{max} для серной кислоты как правило больше, чем

для хлороводородной, что связано с большей высаливающей способностью сульфат-иона.

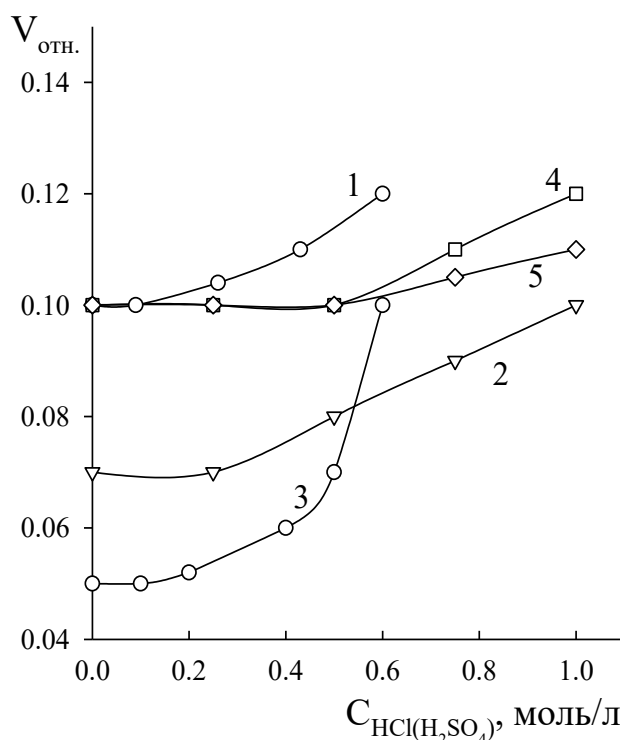


Рисунок 5.1 – Зависимость относительного объема фазы ПАВ от концентрации кислоты в системах вода – неол АФ-9-12– $(NH_4)_2SO_4$ – HCl при 25°C (1) и 60°C (2); вода– неол АФ-9-12– Na_2SO_4 – HCl при 25°C (3), вода – неол АФ-9-12 – $NaCl$ – HCl (4) или H_2SO_4 (5) при 60°C.

При фиксированной температуре C_{max} увеличивается, а $V_{отн}$ уменьшается с ростом высаливающей способности соли. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при 25°C высаливающая способность сульфата натрия несколько выше, чем сульфата аммония по отношению к неолу АФ-9-12, что соответствует рядам высаливающей способности (глава 3). Переход от сульфата аммония к хлориду натрия, высаливающая способность которого при 60°C существенно ниже, приводит к росту относительного объема экстракта и незначительному уменьшению интервала кислотности в случае серной кислоты.

5.2 Экстракция ионов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель в присутствии анионов-комплексобразователей

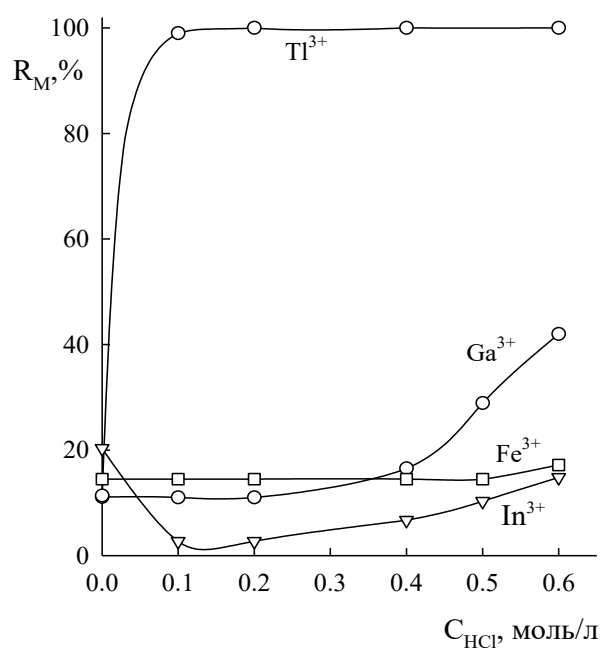
Неонолы можно рассматривать как нейтральные кислородсодержащие экстрагенты и поэтому они могут использоваться для извлечения ионов металлов по гидратно-сольватному механизму в присутствии анионов-комплексобразователей (галогенид -, тиоцианат-ионов).

5.2.1 Экстракция галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системе вода – неонол АФ-9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C

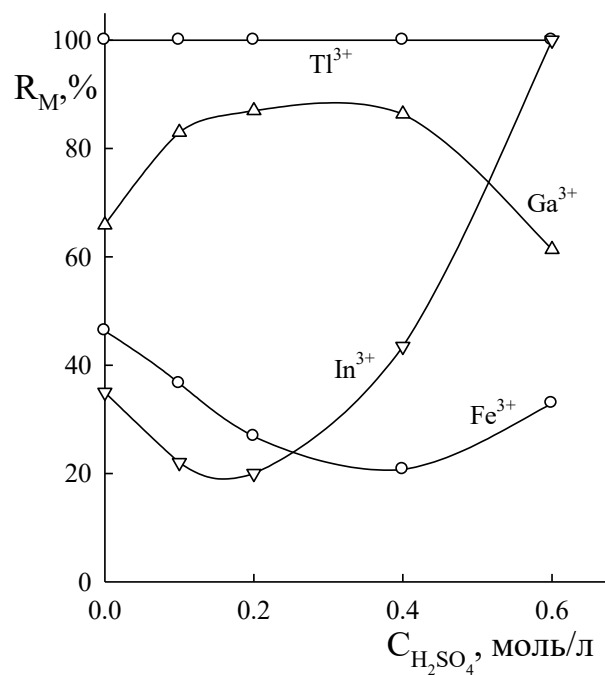
С целью определения экстракционной способности неонолов изучено распределение 0,01 М катионов железа (III), галлия, индия и таллия (III) в виде галогенидных (хлоридных, бромидных или иодидных) комплексов металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония (см. рисунок 5.2) [221]. В случае экстракции хлоридных ацидокомплексов необходимая кислотность создавалась хлороводородной кислотой, в остальных случаях – введением серной кислоты. В связи с узким интервалом устойчивости области расслаивания к действию кислот выбор металлов обусловлен возможностью их извлечения при невысокой кислотности.

Установлено, что экстракция таллия (III) во всех системах является количественной при содержании хлороводородной или серной кислот более 0,1 М. Извлечение остальных исследованных металлов незначительное. Степень извлечения железа (III) увеличивается при переходе от хлоридных к бромидным комплексам. Следует отметить, что извлечение иодидных комплексов железа (III) невозможно в связи с протекающей в системе окислительно-восстановительной реакцией.

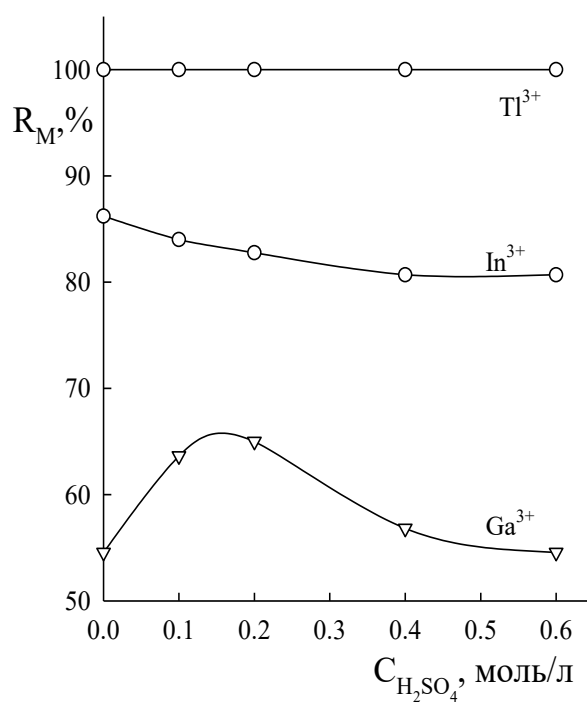
Индий ведет себя аналогично таллию (III) – его экстракция увеличивается от хлоридных к иодидным растворам, что соответствует закономерностям извлечения галогенидных комплексов нейтральными кислородсодержащими органическими растворителями [222].



а



б



в

Рисунок 5.2 – Экстракция хлоридных (а), бромидных (а) и иодидных (б) комплексов металлов в системе $(NH_4)_2SO_4$ – неонол АФ-9-12 – вода при $25^\circ C$ ($C_M = 0,01M$, $V_{общ} = 20$ мл, $C_{KBr} = 0,5$ М (б), $C_{KI} = 0,5$ моль/л (в))

Экстракция галлия растет при переходе от хлоридных комплексов к бромидным и уменьшается при переходе к иодидным комплексам. Известно, что экстрагируемость галлия из иодидных растворов хуже, чем из хлоридных [222].

Рост степени извлечения бромидныхацидокомплексов галлия в сравнении с другими галогенидами можно объяснить созданием оптимальных условий для экстракции.

Распределение тиоцианатных комплексов исследовано на примере меди (II), железа (III), кобальта (II), кадмия и цинка в системе вода – неол АФ 9-12 – сульфат аммония. Для оптимизации условий экстракции тиоцианатных комплексов следует выбрать концентрации тиоцианата аммония и серной кислоты, обеспечивающие максимальное извлечение ионов распределяемых металлов.

Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации тиоцианата аммония в рассматриваемой системе представлена на рисунке 5.3а. Введение в систему тиоцианат-ионов в концентрации до 0,25 моль/л значительно увеличивает степень извлечения ионов металлов. При этом количественно извлекаются цинк при концентрации тиоцианата аммония более 0,1 моль/л, кобальт (II) – более 0,15 моль/л, медь (II) – более 0,2 моль/л, железо (III) – при 0,25 моль/л. Максимальная степень извлечения кадмия составляет 69%, что объясняется низкой устойчивостью образующегося комплекса.

Для дальнейших исследований распределения макроколичеств металлов выбрана концентрация тиоцианата аммония 0,2 моль/л.

На рисунке 5.3б показано распределение ионов металлов в зависимости от концентрации серной кислоты. При содержании серной кислоты более 0,25 М наблюдается количественное извлечение кобальта (II) и цинка, а при достижении 0,5 моль/л – меди (II). Для максимальной экстракции железа (III) (96%) и кадмия (74%) требуется 0,7 моль/л концентрация H_2SO_4 .

Таким образом, оптимальными условиями для экстракции тиоцианатных комплексов ионов металлов в системе вода – неол АФ 9-12 – сульфат аммония при температуре $23 \pm 2^\circ C$ являются: $C_{NH_4SCN} = 0,2$ моль/л, $C_{H_2SO_4} = 0,5$ моль/л. При этом наблюдается количественное извлечение меди (II), кобальта (II) и цинка.

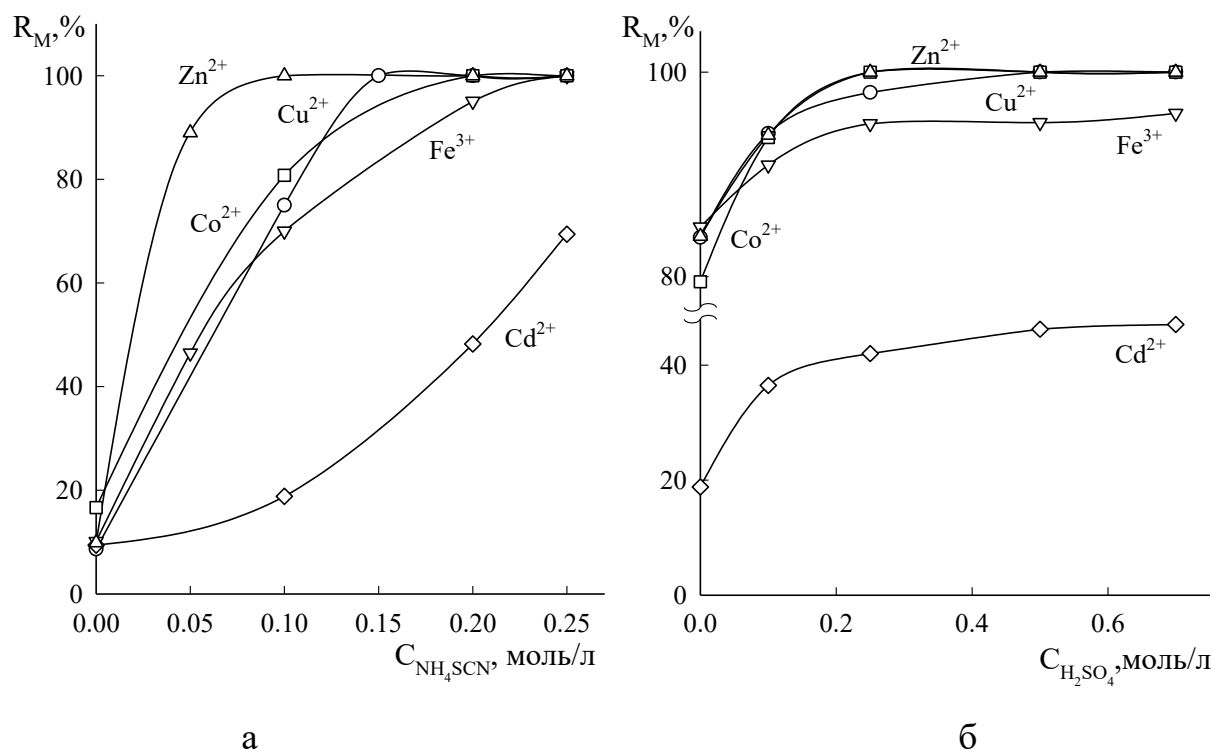


Рисунок 5.3 – Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в зависимости от концентрации NH_4SCN , $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$ моль/л (а) и от концентрации H_2SO_4 , $\text{C}_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,2$ моль/л (б) ($\text{C}_M = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл).

Следует отметить, что образующиеся при экстракции, окрашенные комплексные соединения позволяют использовать указанную систему для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ионов металлов.

Проведенные исследования позволили подтвердить предположение, что неонол способен концентрировать ионы металлов в виде их ацидокомплексов в присутствии галогенид- и тиоцианат-ионов. Установлены условия количественного извлечения таллия (III) из хлоридных, бромидных и иодидных растворов, а также меди (II), кобальта (II) и цинка из растворов, содержащих тиоцианат-ионы.

5.2.2 Экстракция хлоридных ацидокомплексов металлов в системах вода – неонол АФ-9-12 – высаливатель

Известно, что на распределение ионов металлов в экстракционных системах могут оказывать различные факторы, поэтому для более полной характеристики экстракционной способности неонолов изучено влияние температуры

осуществления экстракции и природы используемого высаливателя. Влияние температуры исследовалось на примере экстракции в системе, содержащей в качестве высаливателя, сульфат аммония при 25 и 60°C. Влияние природы высаливателя на экстракцию изучено в системах, содержащих в качестве высаливателя сульфатов натрия и аммония, а также хлорида натрия. Выбор солей обусловлен их различием в высаливающей способности и роли в процессе экстракции. Сочетание $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ позволяет изменять кислотность, не меняя концентрации аниона-комплексобразователя, что может быть полезным для целей разделения смесей. Выбор катионов обусловлен их способностью экстрагироваться в виде хлоридных ацидокомплексов [223].

Как видно из рисунка 5.4а, во всех системах при кислотности более 0,5 моль/л наблюдается количественная экстракция таллия (III). Индий извлекается количественно лишь в системах, содержащих в качестве высаливателя хлорид натрия при концентрации кислот более 0,25 моль/л (см. рисунок 5.9г).

Экстракция остальных изученных ионов металлов во всех системах не количественная. В системах, содержащих хлорид натрия, более чем на 80% извлекается галлий (см. рисунок 5.4в), и более чем на 50% – железо (III) (см. рисунок 5.4б). Степень извлечения индия, галлия и железа (III) в системах, содержащих в качестве высаливателей сульфаты, составляет менее 20% и увеличивается с ростом кислотности.

Сравнивая экстракцию металлов в присутствии сульфата аммония или натрия при 25°C (см. кривые 1 и 3, рисунок 5.4) следует отметить, что введение индифферентного высаливателя незначительно сказывается на степени извлечения элементов, как и повышение температуры в присутствии сульфата аммония (см. кривые 1 и 2, рисунок 5.4). Влияние температуры в первую очередь сказывается на расширении интервала кислотности и возможности осуществления экстракции в более кислых растворах. Следует также отметить, что увеличение температуры или выбор соли с большей высаливающей способностью при прочих равных условиях приводит к меньшему относительному объему экстракта, что позволяет увеличить коэффициент распределения металлов.

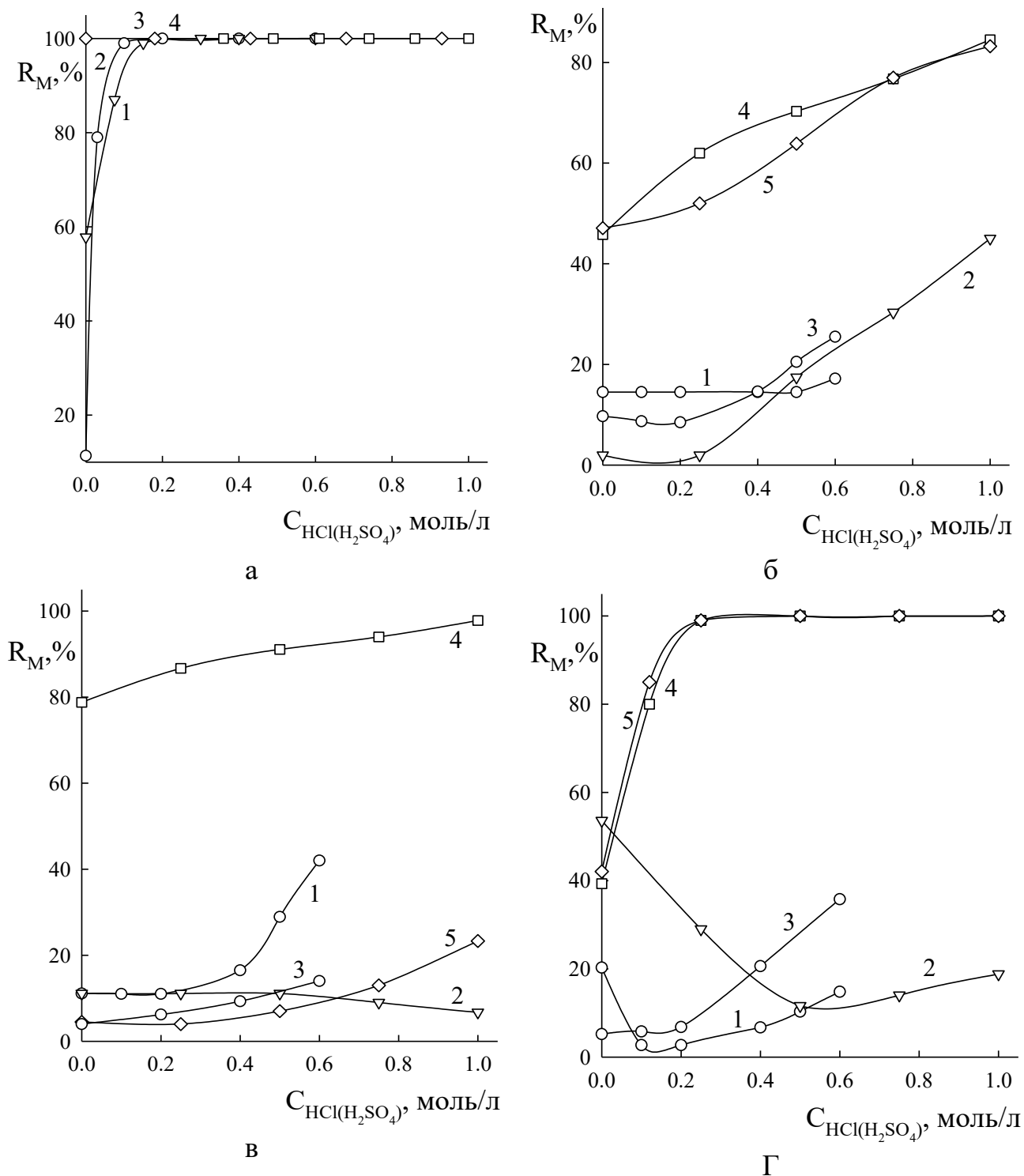


Рисунок 5.4 – Экстракция 0,01 моль/л Tl^{3+} (а), Fe^{3+} (б), Ga^{3+} (в) и In^{3+} (г) в системах вода– неонол АФ-9-12 – $(NH_4)_2SO_4$ – HCl при 25°C (1) и 60°C (2); вода– неонол АФ-9-12– Na_2SO_4 – HCl при 25°C (3), вода– неонол АФ-9-12 – $NaCl$ – HCl (4) или H_2SO_4 (5) при 60°C.

Переход от сульфатов к хлориду натрия приводит к существенному увеличению извлечения исследованных металлов. Исключение составляет лишь экс-

тракция галлия в присутствии серной кислоты, степень извлечения которого не превышает 20%. Таким образом, использование высаливателя, содержащего анион, способный участвовать в экстракции приводит к существенному увеличению степеней извлечения металлов, за счет увеличения общей концентрации аниона-комплексообразователя.

Таким образом, экстракционная способность систем на основе оксиэтилированных нонилфенолов определяется температурой осуществления процесса и природой выбранного высаливателя. Повышение температуры, равно как и увеличение высаливающей способности соли, используемой в качестве высаливателя, незначительно сказывается на общих закономерностях распределения металлов, но позволяет увеличить коэффициент распределения за счет уменьшения объема экстракта и увеличения интервала кислотности. Напротив, использование высаливателя, ионы которого способны участвовать в процессе экстракции позволяет существенно изменять экстракционную способность систем. То есть при разработке экстракционных систем на основе ПАВ при выборе высаливателя следует ориентироваться не только на высаливающую способность последнего, но и на его влияние на экстракционные равновесия.

5.2.3 Закономерности извлечения железа (III) в системах на основе оксиэтилированных нонилфенолов

С целью более полного изучения механизма экстракции галогенидных ацидокомплексов трехзарядных катионов металлов оксиэтилированными нонилфенолами методом билогарифмических зависимостей определен состав экстрагируемого комплекса и построена изотерма экстракции железа (III) в системе вода – неол АФ-9-12 – NaCl [223].

Для определения количества ионов водорода в экстрагируемом комплексе проводили экстракцию 0,01 М железа (III) в присутствии различной концентрации серной кислоты в системе. На основании полученной прямолинейной зависимости $\lg D_{\text{Fe}} = f(\lg C_{\text{H}^+})$ установлено, что соотношение $\text{H} : \text{Fe} = 1:1$ (см. рисунок 5.5а).

Для определения количества хлорид-ионов в экстрагируемом комплексном соединении осуществляли экстракцию 0,01 М железа (III) при постоянной кислотности 1,0 моль/л, которая создавалась смесью серной и хлороводородной кислоты, что позволяло варьировать содержание хлорид-ионов. На основании полученной прямолинейной зависимости $\lg D_{\text{Fe}} = f(\lg C_{\text{Cl}^-})$ установлено, что соотношение Fe: Cl = 1:3,9 (см. рисунок 5.5б).

Таким образом, в экстрагируемом комплексе соотношение Н : Fe : Cl равно 1 : 1 : 3,9, что близко к формуле тетрахлороферрата (III) водорода.

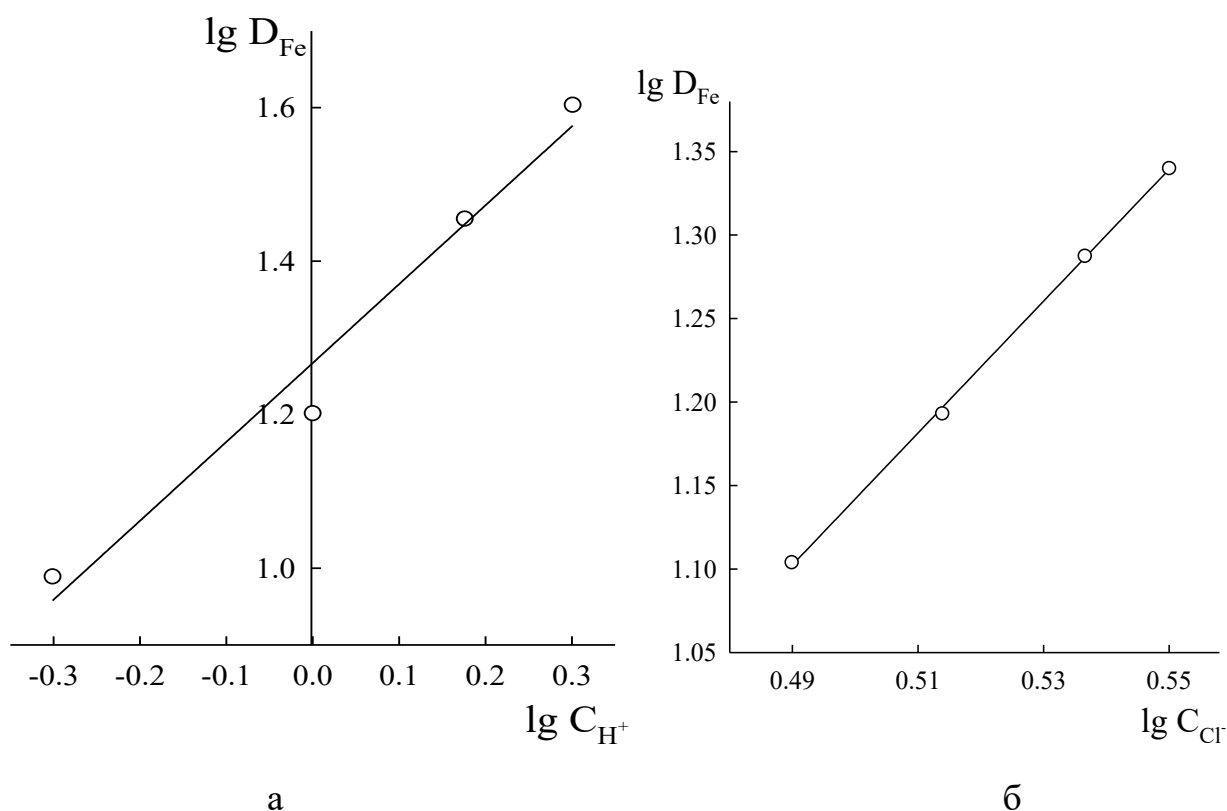
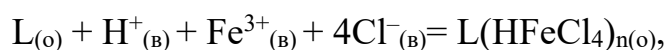


Рисунок 5.5 – Определение соотношения Н : Fe (а) и Fe : Cl (б) при экстракции железа (III) в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl.

Изотерма экстракции в присутствии 0,5 моль/л хлороводородной кислоты представлена на рисунке 5.6. Насыщения фазы ПАВ достичь не удалось.

Полученные данные подтверждают гидратно-сольватный механизм экстракции изученных трехзарядных катионов металлов, в частности железо (III) экстрагируется в форме тетрахлороферрата (III) водорода. Уравнение экстракции можно представить в следующем виде:



где L – молекула неанола АФ 9-12.

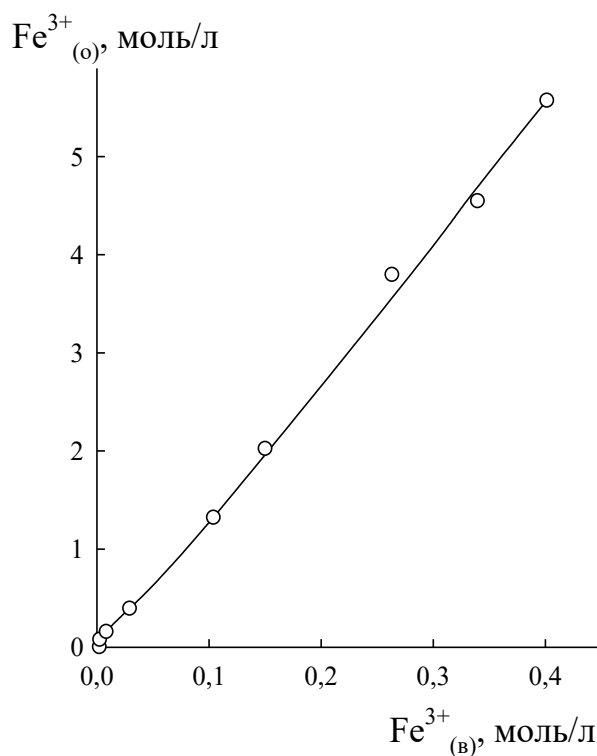


Рисунок 5.6 – Изотерма экстракции железа (III) в системе вода – неанол АФ 9-12 – NaCl – HCl при 60°C.

5.3 Экстракция катионов металлов в системах

вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель в присутствии органических комплексообразующих реагентов

Другим возможным направлением извлечения ионов металлов в системах на основе оксиэтилированных неионных ПАВ является использование органических комплексообразующих реагентов, которые в присутствии катионов металлов образуют соединения, концентрирующиеся в фазу ПАВ. Для дальнейших исследований выбрана система, содержащая в качестве высаливателя хлорид натрия, обеспечивающая быстрое установление равновесия и образование вязких малоподвижных экстрактов, что является удобным для их отделения.

5.3.1 Распределение органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неол АФ-9-12 – NaCl при 60°C

С целью определения возможности применения указанной системы в экстракции исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов (см. таблицу 5.2).

Таблица 5.2 – Экстракция органических комплексообразующих реагентов ($n = 1 \cdot 10^{-6}$ моль) в системе вода – неол АФ 9-12– NaCl при 60°C.

Краситель	$\lambda_{\max}$, нм	R, %	D
АрсеназоI	505	41,3	6
АрсеназоIII	560	39,6	6
Пиридилазонафтол	465	98,3	519
Нитрозо-R-соль	370	16,5	2
Сульфарсазен	438	93,8	147
Пиридилазорезорцин	442	95,5	192
Метиловый голубой	661	73,5	25
Ксиленоловый оранжевый	576	4,4	0,4
ХромазуролS	464	98,3	507
Эриохром четный T	547	92,9	129
Бриллиантовый зеленый	619	98,1	477
Дитизон	414	71,5	23
ХромпиразолI	597	55,9	11
Торон	490	27,9	4
Алюминон	535	73,6	25
Хромовый темно-синий	550	98,5	603
БериллонII	553	40,7	6
Метилтимоловый синий	426	74,0	26

Распределение реагентов исследовали методом добавок, сравнивая оптическую плотность анализируемого экстракта с оптической плотностью «холостого» экстракта с добавкой 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л реагента. Максимум светопоглощения реагентов определяли на основании спектров светопоглощения. По полученным данным рассчитывали степень извлечения и коэффициент распределения. Представленные значения являются средними по двум параллельным измерениям.

С коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируется ряд трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый, хромазуролS) и азокрасителей (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром четный Т, хромовый темно-синий) [224].

Полученные данные могут являться основой для разработки экстракционно-фотометрических методик определения микроколичеств катионов металлов в присутствии указанных красителей.

5.3.2 Концентрирование и определение катионов металлов в системе вода – неол АФ-9-12 – NaCl при 60°C в присутствии сульфарсазена

Для дальнейших исследований в качестве органического реагента выбран сульфарсазен(4-((4-(3-(2-арсоно-4-нитрофенил)триаз-2-енил)фенил)дiazенил)-бензолсульфонат натрия), который имеет высокий коэффициент распределения в изученной системе и образует в слабощелочной среде достаточно устойчивые комплексы с катионами свинца, кадмия, никеля, марганца и цинка [225, 226], которые могут выступать в качестве загрязнителей природных и промышленных сточных вод и характеризуются достаточно низкими величинами ПДК.

Выбор металла для дальнейших исследований. На первом этапе сняты спектры поглощения растворов сульфарсазена и его комплексов с различными металлами и установлено влияние ПАВ на спектрофотометрические характеристики образующихся комплексов. Так как растворы сульфарсазена готовились на 0,05 М растворе тетрабората натрия, введение буферных растворов не требовалось.

В мерную колбу на 25 мл помещали 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л сульфарсазена, 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора соли соответствующего металла и доводили дистиллированной водой до метки. При исследовании влияния ПАВ на комплексообразование к смеси растворов сульфарсазена и соли металла в указанных количествах добавляли «холостой» экстракт (экстракт без добавления раствора реагента и металла) и разбавляли дистиллированной водой до метки.

Таблица 5.3 – Максимумы светопоглощения растворов сульфарсазена и его комплексов с катионами металлов.

Металл	Без ПАВ			В присутствии ПАВ		
	$\lambda_{\text{макреаг.}}$ нм	$\lambda_{\text{маккомпл.}}$ нм	Δ , нм	$\lambda_{\text{макреаг.}}$ нм	$\lambda_{\text{маккомпл.}}$ нм	Δ , нм
Pb^{2+}	417	492	75	422	495	73
Zn^{2+}	417	489	72	422	485	63
Cd^{2+}	417	490	73	422	496	74
Mn^{2+}	417	417	0	422	490	68

Как следует из рисунка 5.7 и таблицы 5.3 введение солей свинца, цинка, кадмия приводит к образованию комплексного соединения, окрашенного в красный цвет, при этом контрастность реакции составляет 73–75 нм в зависимости от металла. Взаимодействие катионов марганца с сульфарсазеном не приводит к образованию окрашенного соединения.

Введение ПАВ приводит к небольшому батохромному сдвигу (5 нм) и гипохромному эффекту для поглощения раствора сульфарсазена. Для комплексов катионов свинца и кадмия с сульфарсазеном в присутствии ПАВ наблюдается незначительный батохромный сдвиг и гипохромный эффект. Для комплекса с цинком введение ПАВ приводит к незначительному гипохромному сдвигу на 4 нм и гипохромному эффекту. В присутствии ПАВ наблюдается появление максимума светопоглощения комплекса сульфарсазена с марганцем, контрастность реакции при этом составляет 68 нм.

Для дальнейших исследований в качестве металла выбран свинец, являющийся одним из наиболее токсичных элементов, встречающихся в природных водах и имеющий низкую величину ПДК (в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,01 мг/л [227], в водах объектов рыбохозяйственного значения – 0,006 мг/л [228]).

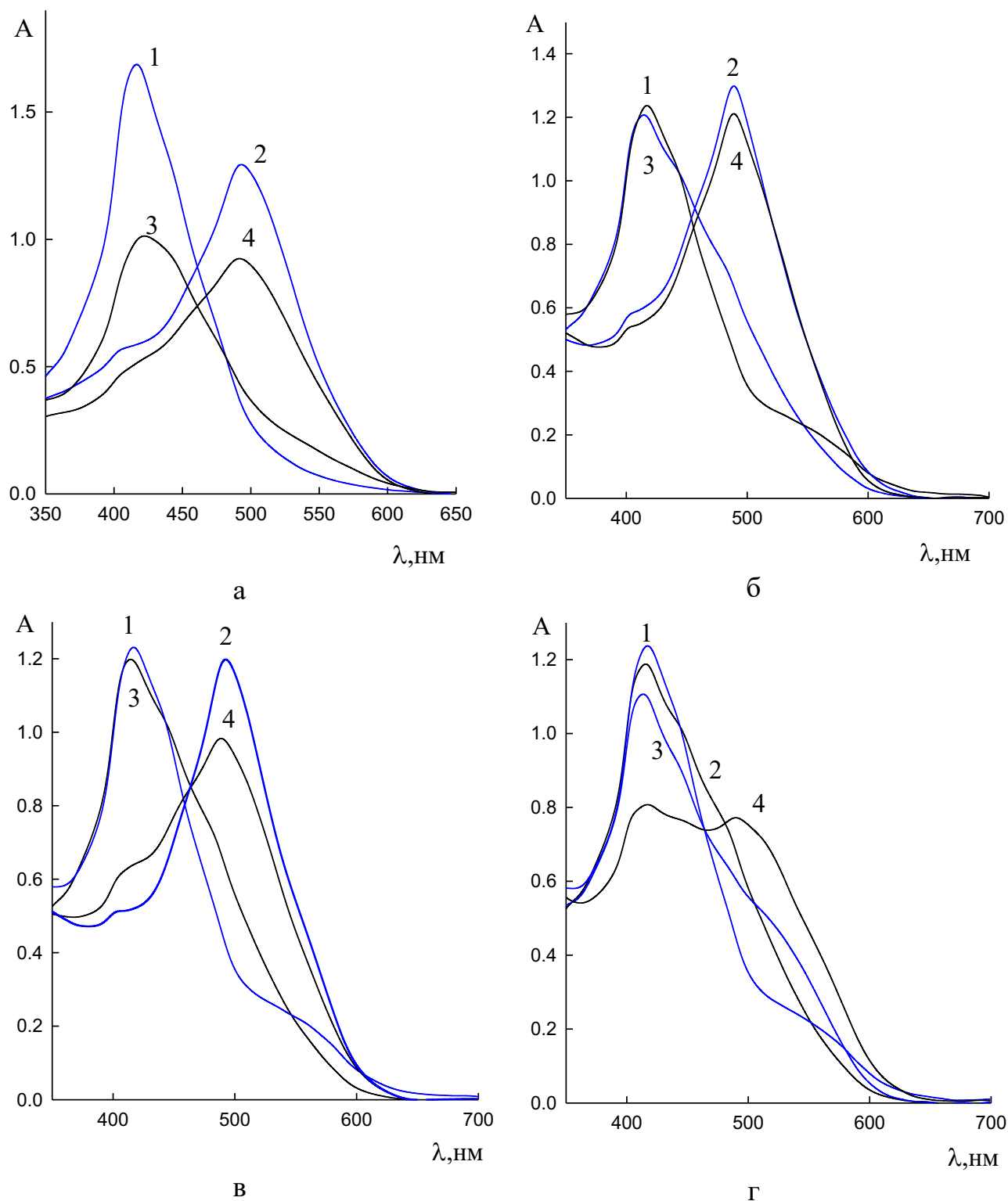
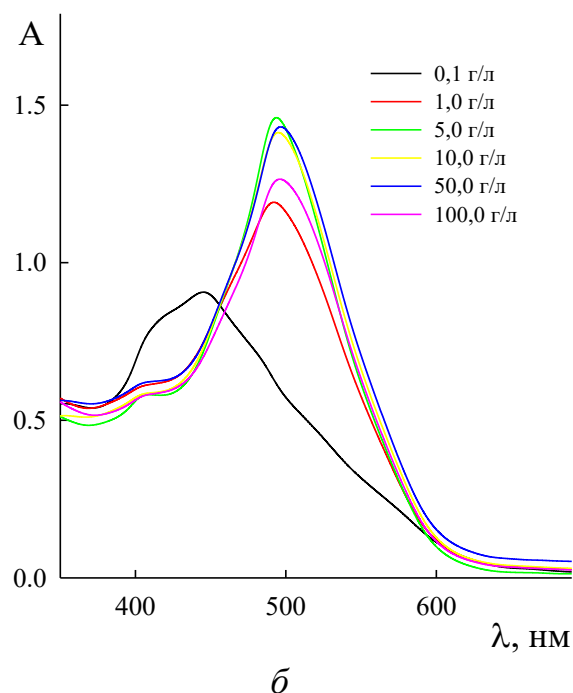
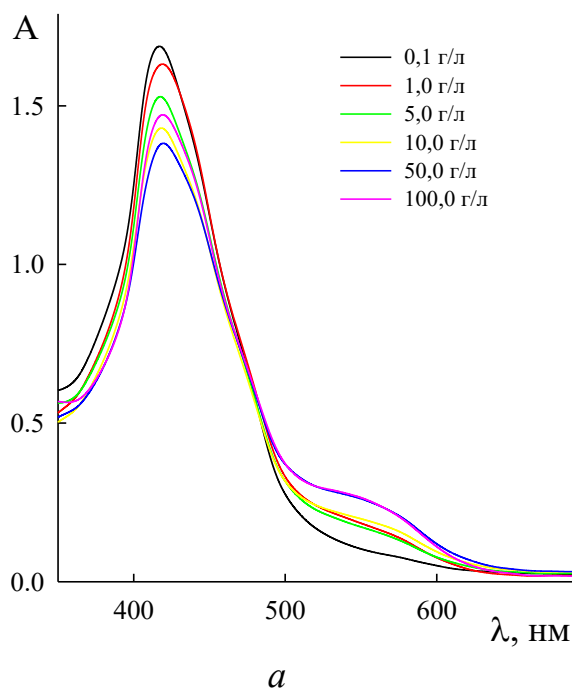


Рисунок 5.7 – Спектры светопоглощения сульфарсазена и его комплексов с катионами свинца (а), цинка (б), кадмия (в), марганца (г) на фоне воды: 1 – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л сульфарсазена, 2 – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л сульфарсазена и $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л металла, 3 – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л сульфарсазена и экстракт, 4 – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л сульфарсазена, $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л металла и экстракт.

Исследование влияния ПАВ на комплексообразование свинца (II) с сульфарсазеном. В связи с тем, что введение неонла АФ-9-12 негативно сказывается на спектрофотометрических характеристиках комплекса свинца с сульфарсазеном предпринята попытка введения ионных ПАВ в различной концентрации, так как в ряде случаев возможно увеличение контрастности и чувствительности реакции за счет межмолекулярных взаимодействий с участием поверхностно-активных веществ.

Изучено влияние катамина АБ (катионный ПАВ, хлорид алкилбензилдиметиламмония), оксифоса Б (анионный оксиэтилированный ПАВ, бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия) и неонла АФ-9-12 в различных концентрациях – 0,1; 1,0; 5,0; 10,0; 50,0; 100,0 г/л.

В мерную колбу на 25 мл помещали 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора сульфарсазена, 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора нитрата свинца (II), раствор ПАВ для создания нужной концентрации и доводили дистиллированной водой до метки. Спектры светопоглощения регистрировали на приборе СФ-2000 в кюветах на 1,0 см.



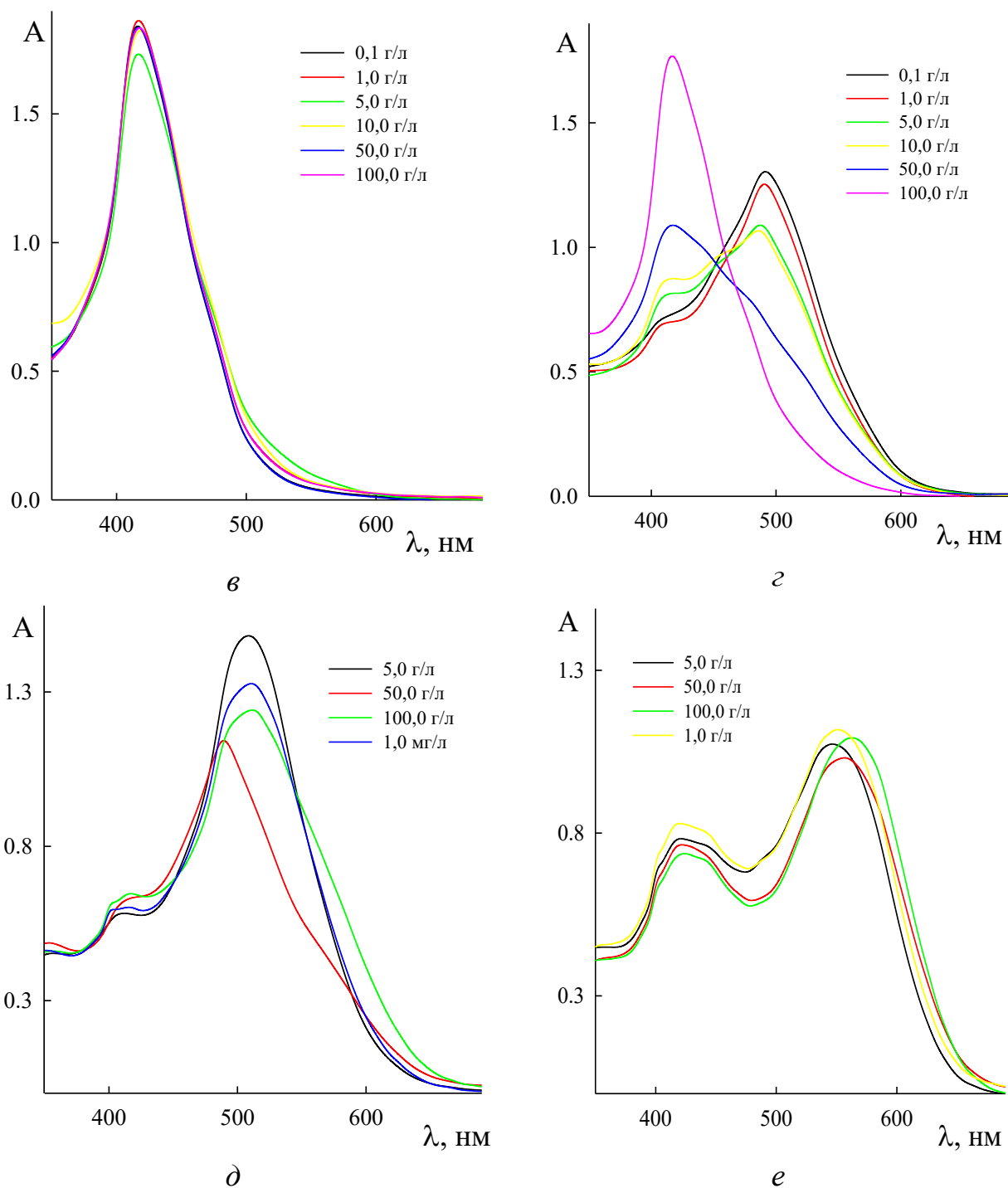


Рисунок 5.8 – Спектры светопоглощения растворов сульфарсазена в присутствии неолола АФ-9-12 (а), оксифоса Б (в) и катамина АБ (д) и его комплекса с Pb^{2+} присутствии неолола АФ-9-12 (б), оксифоса Б(г) и катамина АБ (е) ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л сульфарсазена, $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л Pb^{2+} , pH 9,2).

Введение неолола АФ-9-12 приводит к выраженному гипохромному эффекту в спектре светопоглощения сульфарсазена, который увеличивается с ростом концентрации ПАВ (см. рисунок 5.8а). Влияние неолола АФ 9-12 на комплекс сульфарсазена со свинцом имеет более сложный вид. При концентрации

ПАВ близком к величине критической концентрации мицеллообразования (0,1 г/л) наблюдается гипохромный эффект и значительный гипсохромный сдвиг.

Рост концентрации неолола АФ-9-12 до 10 г/л приводит к увеличению оптической плотности в максимуме светопоглощения, после чего наблюдается ее снижение (см. рисунок 5.8 б).

Оксифос Б практически не влияет на светопоглощение сульфарсазена (см. рисунок 5.8 в). При введении оксифоса Б в концентрации более 10 мг/л приводит к гипсохромному сдвигу и при 100 г/л максимум светопоглощения комплекса отсутствует вероятно вследствие разрушения комплексного соединения с сульфарсазеном и образованием растворимых соединений с анионами оксифоса Б (см. рисунок 5.8 г).

Введение катамина АБ в растворы сульфарсазена приводит к батохромному сдвигу максимума светопоглощения до 500–505 нм в зависимости от концентрации ПАВ. При введении катамина АБ к раствору, содержащему комплекс сульфарсазена со свинцом, наблюдаются два максимума светопоглощения при 416–420 нм, отвечающих поглощению сульфарсазена, и при 540–560 нм, отвечающего максимуму светопоглощения комплекса. Однако вследствие батохромного сдвига максимума светопоглощения реагента в присутствии катамина АБ контрастность реакции невелика.

Таким образом, введение различных по природе ПАВ в большинстве случаев негативно сказываются на спектрофотометрических характеристиках образующегося комплексного соединения, поэтому использование для экстракции смесей неолола АФ 9-12 с добавками ионных ПАВ не представляет особого интереса.

Исследование влияния pH на спектрофотометрические характеристики комплексообразования свинца с сульфарсазеном. Для исследования к экстракту, содержащему $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль сульфарсазена и $1,25 \cdot 10^{-7}$ моль Pb^{2+} , добавляли 2 мл буферного раствора с соответствующим значением pH (7,45; 9,14; 10,13), довели объем до 5 мл дистиллированной водой и снимали спектры светопоглоще-

ния на фоне дистиллированной воды в кюветах на 1,0 см на приборе СФ-2000 (см. рисунок 5.9).

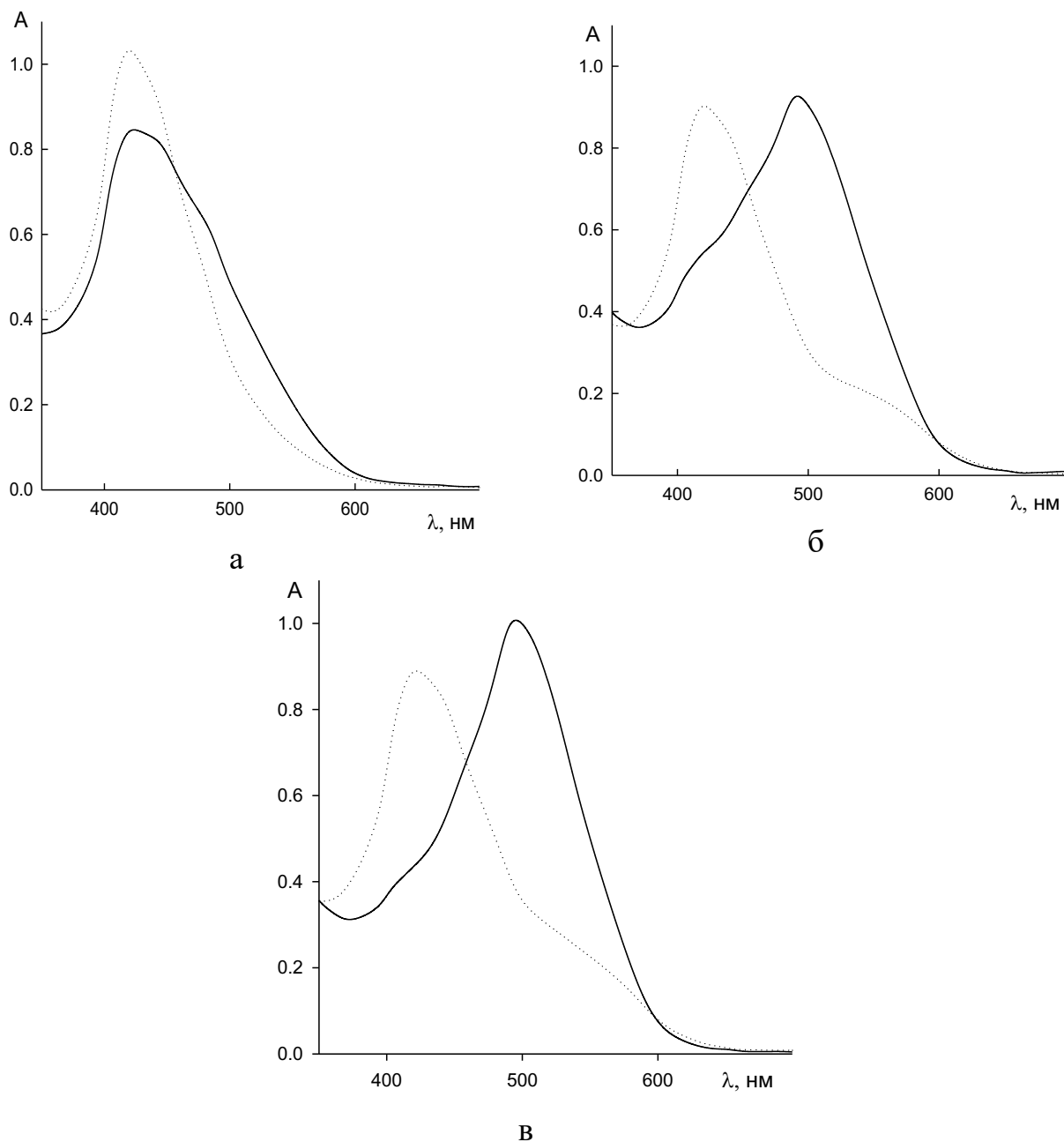


Рисунок 5.9 – Спектры поглощения сульфарсазена (1) и комплекса сульфарсазена с Pb^{2+} (2) при различных рН: 7,45(а), 9,14(б), 10,13(в) ($C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см).

При рН 7,45 максимум светопоглощения комплекса совпадает с максимумом светопоглощения реагента. Увеличение рН до 9,14 приводит к увеличению контрастности реакции до 75 нм. При увеличении рН до 10,13 наблюдается гиперхромный эффект, при этом максимумы светопоглощения комплекса и реа-

гента не меняются. Для дальнейших исследований был выбран буферный раствор с рН 10,13, так как при этом значении рН наблюдается максимальная контрастность реакции и оптическая плотность экстракта.

Исследование влияния объема буферного раствора на спектрофотометрические характеристики комплекса сульфарсазена со свинцом. Для исследования к экстракту, содержащему $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль сульфарсазена и $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль Pb^{2+} , добавляли 1, 2, 3 или 4 мл буферного раствора с рН 10,13, доводили объем до 5 мл дистиллированной водой, измеряли оптическую плотность при $\lambda=490$ нм, $l = 1$ см на фоне холостой пробы приготовленной аналогично.

Максимум оптической плотности наблюдается при добавлении 2–3 мл буферного раствора (см. таблицу 5.4). Для дальнейших исследований выбран объем 2 мл.

Таблица 5.4 – Зависимость оптической плотности растворов экстрактов от объема буферного раствора (после экстракции).

$V_{\text{буф.р-ра}}$, мл	1,0	2,0	3	4
A	0,288	0,353	0,373	0,347

Исследование устойчивости окраски комплекса во времени. Для этого к экстракту, содержащему $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль сульфарсазена и $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль Pb^{2+} , добавляли 2 мл буферного раствора с рН 10,13, доводили объем до 5 мл дистиллированной водой, измеряли оптическую плотность при $\lambda=490$ нм, $l = 1$ см через 15, 30, 60, 120 и 240 минут (см. таблицу 5.5) на фоне холостой пробы, приготовленной аналогично.

Таблица 5.5 – Зависимость оптической плотности растворов экстрактов от времени.

t, мин	0	15	30	60	120	240
A	0,431	0,436	0,440	0,434	0,423	0,401

Установлено, что окраска комплекса устойчива в течение 60 минут. Развитие окраски наблюдается практически сразу и меняется во времени несущественно.

Построение градуировочного графика. Для этого в градуированные пробирки с притертой пробкой помещали 15 г смеси, содержащей 22,0% NaCl, 8,0% неонола АФ-9-12 и 70,0% воды, 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора Pb^{2+} , перемешивали, вводили 0,25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора сульфарсазена, доводили объем до 20 мл, перемешивали и термостатировали при 60°C в течение 15–20 минут, после охлаждения до комнатной температуры экстракт отделяли, добавляли 2 мл буферного раствора (рН 10,13), доводили объем дистиллированной водой до 5 мл и измеряли оптическую плотность при 490 нм в кюветах на 1 см на фоне холостой пробы приготовленной аналогично. График линеен в интервале содержаний свинца в экстракте $0,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1,0 мг/л – 10,0 мг/л). Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения 7110 ($\lambda_{max} = 490$ нм) сопоставимо с литературными данными по фотометрическому определению свинца с сульфарсазеном – 7600 [229].

Воспроизводимость экстракционно-фотометрической методики определения свинца сульфарсазеном проверена методом введено-найдено. Результаты исследования представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Проверка воспроизводимости методом введено – найдено ($P=0,95$, $n=5$).

Введено Co , мг/л	Найдено Co , мг/л	$X_{cp.}$	S_r	y
5,00	5,10	4,99	0,12	0,10
	5,02			
	4,95			
	4,80			
	5,06			

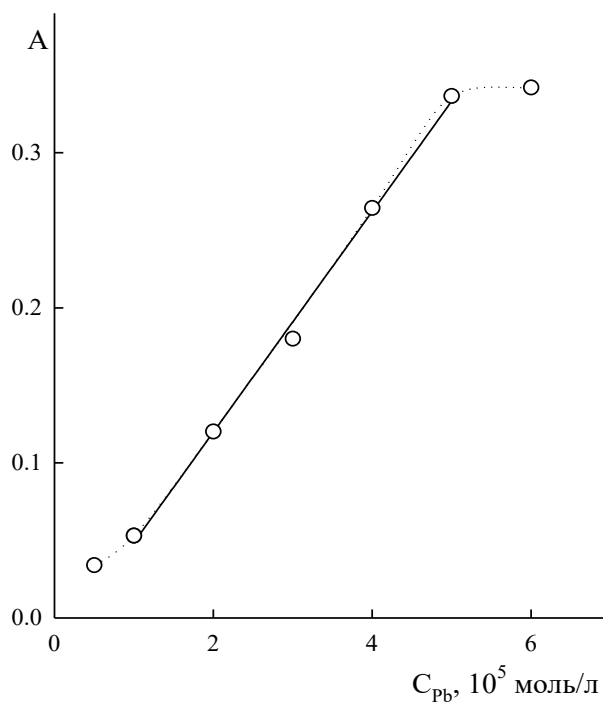


Рисунок 5.10 – Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения свинца с сульфарсазеном в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl ($C_R = 0,25 \cdot 10^{-6}$ моль; pH = 10,13; $\lambda = 490$ нм; $l = 1$ см; ЮНИКО-1201). Уравнение прямой: $A = 0,0711C_{Pb} - 0,0226$ ($R^2 = 0,997$).

Определение состава комплекса методом изомолярных серий.

При определении состава комплекса проводили экстракцию в оптимальных условиях, смешивая в антибатных количествах $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л свинца и сульфарсазена с общим объемом 5 мл. После разделения фаз к экстракту добавляли 2 мл буферного раствора (pH 10,13), доводили объем дистиллированной водой до 5 мл и измеряли оптическую плотность при 490 нм в кюветах на 1 см на фоне холостой пробы, содержащей то же количество реагента, что и исследуемый раствор.

Определение состава комплекса методом насыщения. В этом случае поддерживали постоянной концентрацию свинца $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и вводили в различных стехиометрических соотношениях к ней раствор сульфарсазена. После разделения фаз к экстракту добавляли 2 мл буферного раствора (pH 10,13), доводили объем дистиллированной водой до 5 мл и измеряли оптическую плотность при 490 нм в кюветах на 1 см на фоне холостой пробы, содержащей то же количество реагента, что и исследуемый раствор.

Восходящий участок кривой насыщения обрабатывали методом билогарифмических зависимостей (см. рисунок 5.12б). Получено уравнение прямой $\lg C_M = -3,72 + 1,021 \lg A$ ($R^2 = 0,9786$).

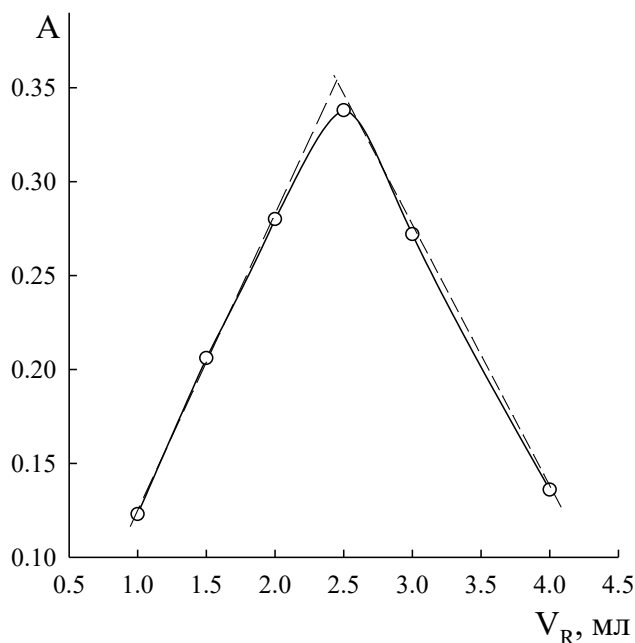
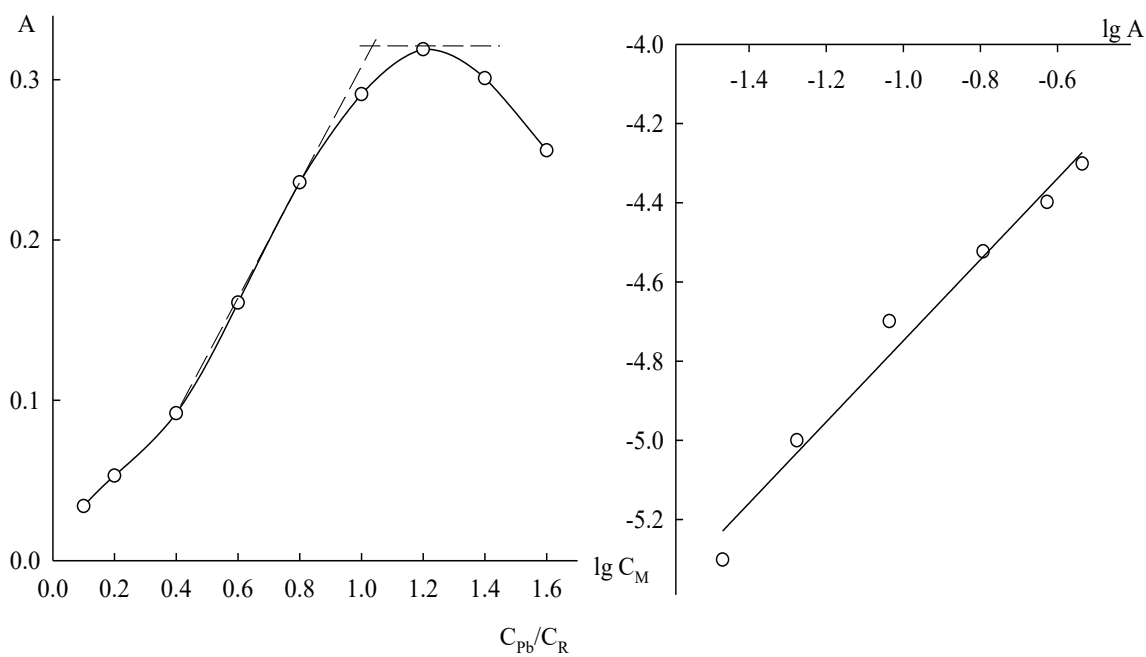


Рисунок 5.11 – Определение состава комплекса Pb^{2+} с сульфарсазеном методом изомолярных серий ($C_{Pb} = C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{Me} = 2,5$ мл; $pH = 10,13$; $\lambda = 490$ нм; $l = 1$ см).



а

б

Рисунок 5.12 – Определение состава комплекса Pb^{2+} с сульфарсазеном методом насыщения (а) и билогарифмических зависимостей (б) ($C_{Pb} = C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pH = 10,13$; $\lambda = 490$ нм; $l = 1$ см).

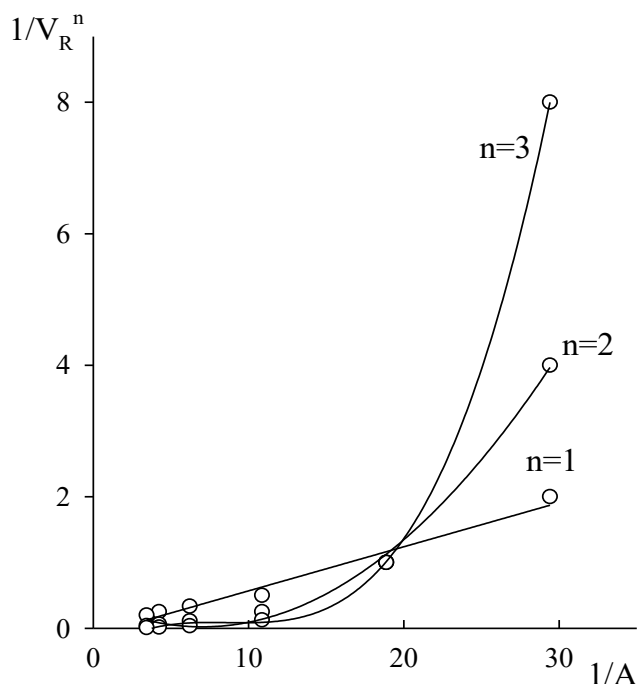


Рисунок 5.13 – Определение состава комплекса Pb^{2+} с сульфарсазеном методом Асмуса.

Кривую насыщения обрабатывали по методу Асмуса. Из рисунка 5.13 видно, что соотношение свинца и сульфарсазена в комплексе составляет 1:1.

Определение устойчивости комплексного соединения. Методом разбавления Бабко определена константа устойчивости комплекса свинца с сульфарсазеном (β_k), значение которой составило $4,33 \cdot 10^5$ ($\log \beta_k = 5,64$).

Проведенные исследования показали, что разработанная экстракционно-фотометрическая методика является малоперспективной в связи с отрицательным влиянием неонла АФ-9-12 на спектрофотометрические характеристики комплекса, низким коэффициентом молярного светопоглощения и, следовательно, низкой чувствительностью определения [224]. Однако, представляет интерес возможность исследования возможности экстракционного концентрирования свинца с последующим атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным определением.

5.4 Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что оксиэтилированные нонилфенолы способны концентрировать ионы металлов по двум механизмам:

1. Гидратно-сольватному механизму из кислых растворов в присутствии анионов-комплексообразователей (галогенид- или тиоцианат-ионов). Неонолы при этом выступают аналогами нейтральных кислородсодержащих экстрагентов. Экстракция возможна для ионов металлов, способных извлекаться в виде ацидокомплексов при низкой кислотности (менее 1,0 моль/л)

2. Координационной экстракции в виде комплексных соединений с органическими реагентами. Неонолы при этом выполняют функцию растворителя солюбилизирующего соответствующие комплексные соединения. На величину коэффициента распределения ионов металлом при этом влияет как устойчивость, так и гидрофильность образующегося экстрагируемого соединения. Указанная возможность позволяет разработать методики определения микроколичеств ионов металлов различными физико-химическими методами с предварительным экстракционным концентрированием.

Также установлено, что при разработке новых экстракционных систем на основе ПАВ следует ориентироваться не только на высаливающую способность используемой соли, но и на ее влияние на экстракционную способность ПАВ. Использование высаливателей, содержащих ионы, способные к участию в экстракции, позволяет изменить экстракционную способность ПАВ и в ряде случаев повысить избирательность экстракции.

Показана роль температуры осуществления экстракции. С увеличением температуры рост высаливающей способности неорганических солей приводит к уменьшению содержания воды в экстракте, а также уменьшению относительного объема экстракта, что позволяет повысить коэффициенты распределения ионов металлов. Кроме того, увеличение скорости установления равновесия при повышенной температуре позволяет разработать экспрессные методики экстракции, что актуально при разработке методик контроля качества технологических процессов, а также объектов окружающей среды.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Выводы

1. Осуществлена оценка высаливающей способности неорганических солей непереходных металлов и аммония в политермических и изотермических условиях по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам и моноалкилполиэтиленгликолям. Установлена роль природы ионов образующих соль, степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ на высаливающую способность неорганических солей.

2. Экспериментально подтверждены четыре схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры для случаев, когда система вода – ПАВ является гомогенной во всем температурном интервале существования жидкого состояния, а соль обладает только высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-25 – NaCl) или слабым высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-25 – MgCl₂), система вода – ПАВ имеет НКТР, а соль обладает только высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-12 – NaCl) или слабым высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-12 – MgCl₂).

3. На основании результатов изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия (сульфат аммония или хлорид натрия) определены температурно-концентрационные параметры экстракции и исследовано влияние неорганических кислот и оснований на расслаивание. Установлено, что повышение температуры и увеличение высаливающей способности соли расширяет интервал кислотности, в котором существует расслаивание.

4. Исследовано распределение ионов металлов из галогенидных и тиоцианатных растворов в системе вода – неол АФ 9-12 – сульфат аммония. На примере экстракции хлоридных ацидокомплексов металлов в системах на основе неола АФ 9-12 и неорганических высаливателей показана роль природы

высаливателя и температуры на распределение ионов металлов подгруппы галлия и железа. Найдены условия количественного извлечения цинка, меди (II), кобальта (II) и железа (III) из тиоцианатных растворов, таллия (III) и индия из галогенидных растворов.

5. Изучено межфазное распределение органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия. Установлено, что с коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируются бриллиантовый зеленый, хромазуrolS, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром четный Т, хромовый темно-синий). Определены условия количественного извлечения и спектрофотометрические характеристики комплексного соединения свинца с сульфарсазеном и (рН 10–11; $\lambda = 490$ нм, $\varepsilon = 7110$, $\beta = 4,33 \cdot 10^5$). Показана возможность экстракционно-фотометрического определения свинца с сульфарсазеном.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты позволяют определить основные пути развития проведенного исследования:

1. Изучение эффекта всаливания-высаливания в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль. При использовании неорганических солей образованных слабогидратирующимися анионами (перхлоратами, иодидами, тиоцианатами) или катионами переходных металлов доминирующим эффектом является всаливание, влияние различных факторов на которое практически не исследовано. Кроме того во многих случаях с ростом концентрации соли всаливающий эффект переходит в высаливающий, что может привести к появлению новых вариантов в обобщенной схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, которые экспериментально не подтверждены.

2. Расширение перечня экстрагируемых ионов металлов в системах на основе оксиэтилированных нонилфенолов за счет применения ранее не изучен-

ных комплексообразующих добавок, в том числе позволяющих осуществлять экстракцию из щелочных и аммиачных сред.

3. Разработка новых методик анализа различных объектов окружающей среды и техногенных продуктов физическими и физико-химическими методами с предварительным экстракционным концентрированием в системах на основе оксиэтилированных нонилфенолов в соответствии с принципами «greenchemistry».

4. Изучение экстракции природных и биоактивных органических соединений, используя одно из главных преимуществ изученных систем – отсутствие токсичных компонентов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ	поверхностно-активное вещество;
КПАВ	катионное ПАВ;
НПАВ	неионное ПАВ;
АПАВ	анионное ПАВ ;
ОЭ-ПАВ	оксиэтилированное ПАВ;
ПЭГ	полиэтиленгликоль;
НКТР	нижняя критическая температура растворения;
ВКТР	верхняя критическая температура растворения;
ГЛБ	гидрофильно-липофильный баланс;
D	коэффициент распределения;
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования;
n_D	показатель преломления жидкой фазы;
L	символ жидкой фазы;
S	символ твердой фазы;
L+S	равновесие жидкой и твердой фаз, кристаллизация соли;
K	критическая точка;
T_{Π}	температура помутнения
$V_{\text{отн}}$	относительный объем фазы ПАВ;
R	степень извлечения, %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиндин, Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Л.М. Гиндин. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
2. Mortada, W.I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review / W.I. Mortada // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 157. – Article 105055.
3. Wang, L.Y. Recent advances in metal extraction improvement: Mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant / L.Y. Wang, Q.J. Guo, M.S. Lee // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 210. – P. 292–303.
4. Shishov, A. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review / A. Shishov, A. Bulatov, M. Locatelli, S. Carradori, V. Andrich // *Microchemical Journal*. – 2017. – V. 135. – P. 33–38.
5. Da Silva, R.P.F.F. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds / R.P.F.F. Da Silva., T.A.P. Rocha-Santos., A.C. Duarte // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 76. – P. 40–51.
6. Kojro, G. Cloud Point Extraction in the Determination of Drugs in Biological Matrices / G. Kojro, P. Wroczyński // *Journal of Chromatographic Science*. – 2020. – V. 58. – № 2. – P. 151–162.
7. Racheva, R. In situ continuous countercurrent cloud point extraction of microalgae cultures / R. Racheva, N. Tietgens, M. Kerner, I. Smirnova // *Separation and purification technology*. – 2018. – V. 190. – P. 268–277.
8. Silva, M.F. Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis / M.F. Silva, E.S. Cerutti, L.D. Martinez // *Microchimica Acta*. – 2006. – V. 155. – № 3–4. – P. 349–364.
9. Noorashikin, M.D.S. The application of cloud point extraction in environmental analysis / M.D.S. Noorashikin, N.M. Sohaimi, N. Suda, H.Z. Aziz, S.R.M. Zaini, S. Kandasamy, K. Suresh // *Journal of Sustainability Science and Management*. – 2017. – V. 12. – P. 79–95.

10. Hagarová, I. Separation and quantification of metallic nanoparticles using cloud point extraction and spectrometric methods: a brief review of latest applications / I. Hagarová // *Analytical Methods*. – 2017. – V. 9 – №. 24. – P. 3594–3601.
11. Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системах синтамид-5 – высаливатель – вода: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Головкина Анна Владимировна. – Пермь, 2011. – 154 с.
12. Останина, Н.Н. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – оксифос Б – высаливатель: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Останина Надежда Николаевна. – Пермь, 2013. – 137 с.
13. Чухланцева, Е.Ю. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – катамин АБ – высаливатель: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.04 / Чухланцева Елена Юрьевна. – Пермь, 2016. – 170 с.
14. Елохов А.М. Закономерности расслаивания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода: дисс. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Елохов Александр Михайлович. – Пермь, 2017. – 168 с.
15. Заболотных С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах на основе сульфонола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты: дисс. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Заболотных Светлана Александровна. – Пермь, 2019. – 155 с.
16. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: Фирма Кламель, 2002. – 715 с.
17. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд. – М.: Химия, 1982. – 749 с.
18. Елохов, А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимерах (обзор). I. Природа эффекта / А.М. Елохов // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. – 2016. – Вып. 2(22). – С. 79–91.
19. Diamond, A.D. Aqueous Two-Phase Systems for Biomolecule Separation / A.D. Diamond, J.T. Hsu // *Bioseparation. Series Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*. –1992. –V.47. –P. 89–135.

20. Albertsson, P.A. Particle fractionation in liquid two-phase systems. The composition of some phase systems and the behaviour of some model particles in them application to the isolation of cell walls from microorganisms / P.A. Albertsson // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1958. – V. 27. – P. 378–395.
21. Albertsson, P.A. Partition of cell particles and macromolecules / P.A. Albertsson. – New York: Wiley, 1986.
22. Зварова, Т.И. Жидкостная экстракция в системах 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.
23. 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 // *Докл. АН СССР*. – 1990. – Т. 308. – № 4. – С. 879–881.
24. 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.
25. Ma, B. Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system poly (ethylene glycol)+Cs₂CO₃+H₂O / B. Ma, M. Hu, S. Li, Y. Jiang, Z. Liu // *Journal of Chemical Engineering Data*. – 2005. – V. 50. – №. 3. – P. 792–795.
26. González-Amado, M. Polyethylene glycol (1500 or 600)–potassium tartrate aqueous two-phase systems/ M. González-Amado, E. Rodil, A. Arce, A. Soto, O. Rodríguez // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – V. 470. – P. 120–125.
27. Молочникова, Н.П. Двухфазные системы на основе полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.М. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // *Радиохимия*. – 1995. – Т. 37 – Вып. 5. – С. 385–396.
28. Курсина, М.М. Взаимная растворимость и фазовые равновесия в системе MgSO₄ – полиэтиленгликоль-1000 – H₂O при 25°C и распределение борной кислоты в области расслоения / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // *Известия Академии наук Латвийской ССР. Серия химическая*. – 1988. – № 6. – С. 654–661.

29. Нифантьева, Т.И. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т.И. Нифантьева, В. Матоушова, З. Адамцова, В.М. Шкинев // *Высокомолекулярные соединения*. – 1989. – Т. 31. – № 10. – С. 2131–2135.

30. Rodrigues Barreto, C.L. Liquid–Liquid Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling for Aqueous Two-Phase System Peg 1500+ Sodium Sulfate+ Water at Different Temperatures / C.L. Rodrigues Barreto, S.de Sousa Castro, E. Cardozo de Souza Júnior, C.M. Veloso, L.A. AlcântaraVeríssimo, V.S. Sampaio, R.C. Ferreira Bonomo // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2019. – V. 64. – №. 2. – P. 810–816.

31. Курсина, М.М. Распределение борной кислоты в системе полиэтиленгликоль-1500 – Na_2CO_3 – H_2O при 25°C / М.М. Курсина., Е.М. Шварц // *Известия Академии наук Латвийской ССР. Серия химическая*. – 1988. – № 5. – С. 547–551.

32. Курсина, М.М. Растворимость и фазовые равновесия в системах FeSO_4 –полиэтиленгликоль-1500 – H_2O и FeSO_4 – H_3BO_3 – полиэтиленгликоль-1500 – H_2O при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // *Известия академии наук Латвийской ССР*. – 1990. – №2. – С. 181–185.

33. Shkinev, V. Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammonium sulfate – poly(ethylene glycol) – water two-phase system / V. Shkinev, N. Molochnikova, T. Zvarova, B. Spivakov, B. Myasoedov, Y. Zolotov // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1985. – V.88. – № 1. – P. 115–120.

34. Zvarova, T.I. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer / T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov // *Microchimica Acta*. – 1984. – V. 84. – № 5–6. – P. 449–458.

35. Snyder, S.M. Phase compositions, viscosities, and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25°C / S.M.

Snyder, K.D. Cole, D.C. Szlag // *Journal of Chemical and Engineering Data*. –1992. –V.37. – №. 2. – P.268–274.

36. Salabat, A. The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions / A. Salabat // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – V. 187–188. – P.489–498.

37. Snyder, S.M. Phase compositions, viscosities, and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25°C/ S.M. Snyder, K.D. Cole, D.C. Szlag // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1992. – V.37. – №. 2. – P.268–274.

38. Zhao, X. Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly (propylene glycol) and salt ((NH₄)₂SO₄, MgSO₄, KCl, KAc): experiment and correlation / X. Zhao, X. Xie, Y. Yan // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 516. – № 1. – P. 46–51.

39. Reschke, T. Modeling aqueous two-phase systems: II. Inorganic salts and polyether homoand copolymers as ATPS former / T. Reschke, C. Brandenbusch, G. Sadowski // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – V. 375. – P. 306–315.

40. Чурилина, Е.В. Применение водорастворимых поли-п-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. –P. 690–693.

41. Pereira, M. Liquid-liquid equilibrium phase diagrams of new aqueous two-phase systems: Ucon 50-HB5100 + ammonium sulfate + water, Ucon 50-HB5100 + poly(vinyl alcohol) + water, Ucon 50-HB5100 + hydroxypropyl starch + water, and poly(ethylene glycol) 8000 + poly(vinyl alcohol) + water / M. Pereira, Y.T. Wu, P. Madeira, A. Venañcio, E. Macedo, J. Teixeira // *Journal of Chemical Engineering Data*. –2004. –V. 49. – № 1. – P. 43–47.

42. Rico-Castro, X. Aqueous two-phase systems with thermo-sensitive EOPO copolymer (UCON) and sulfate salts: Effect of temperature and cation / X. Rico-Castro, M. González-Amado, A. Soto, O. Rodríguez // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2017. – V. 108. – P. 136–142.

43. da Silva Gonçalves, L.F. Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase system formed by triblock copolymer+ sulfate salt+ water at different temperatures / L.F. da Silva Gonçalves, N.C.M. Felizberto, K. da Cruz Silva, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – V. 478. – P. 145–152.

44. Veloso, A.C.G. Phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed by L35 triblock copolymer + organic and inorganic ammonium electrolytes + water at 298.2 and 313.2 K / A.C.G. Veloso, P.R. Patrício, J.C. Quintão, R.M. de Carvalho, L.H. da Silva, M.C. Hespanhol // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – V. 469. – P. 26–32.

45. da Rocha Patrício, P. Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+ organic salts+ H₂O and PPO+ organic salts+ H₂O aqueous two-phase systems / P. da Rocha Patrício, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva // *Fluid phase equilibria*. – 2011. – V. 305. – №. 1. – P. 1–8.

46. Rengifo, A.F.C. Phase diagrams, densities and refractive indexes of poly (ethylene oxide)+ organic salts+ water aqueous two-phase systems: effect of temperature, anion and molar mass / A.F.C. Rengifo, G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva // *Fluid Phase Equilibria*. – 2015. – V. 406. – P. 70–76.

47. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – неонол АФ-9-6 – неорганический высаливатель / О.С. Кудряшова, Н.А. Бабченко, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // *Вестник Пермского Университета. Серия Химия*. – 2013. – Вып. 2 (10). – С. 16–19.

48. 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.

49. Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода синтаמיד-5 сульфат аммония и вода синтаמיד-5к сульфат аммония / А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – №. 9. – С. 1518–1518.

50. Леснов, А.Е. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликолевых эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот и неорганических высаливателей / А.Е. Леснов, А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 1. – С. 29–33.

51. Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтамид-5 – карбонат калия / А.В. Головкина, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, Е.В. Мошева // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2012. – Вып. 1 (15). – С. 47–53.

52. 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.

53. Леснов, А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – хлорид аммония – синтамид-5 / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.В. Чепкасова // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 6. – С. 1180–1182.

54. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода сульфат щелочного металла или аммония синтанол / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, М.А. Попова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – №. 2. – С. 286–286.

55. Денисова, С.А. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 / С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, М.А. Попова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – Вып. 3 (3). – С. 83–87.

56. Кудряшова, О.С. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – неорганический высаливатель – алкиловые эфиры полиэтиленгликоля / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.Е. Леснов, М.А. Попова // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 4. – С. 766–768.

57. Елохов, А.М. Фазовые равновесия и экстракция бора в системах хлорид магния – синтанол – вода при 75°C / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 2 (14). – С. 124–130.

58. Salabat, A. Liquid–liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of TritonX-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts / A. Salabat, S.T. Moghadam, M.R. Far // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2010. – V. 34. – №. 1. – P. 81–83.

59. Xie, H.G. Modeling of the partitioning of membrane protein and phase equilibria for Triton X-100–salt aqueous two-phase systems using a modified generalized multicomponent osmotic virial equation / H.G. Xie, Y.J. Wang, M. Sun // Process Biochemistry. – 2006. – V. 41. – №. 3. – P. 689–696.

60. Ritter E. Influence of inorganic salts on the phase equilibrium of Triton X-114 aqueous two-phase systems // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2016. – V. 61. – №. 4. – P. 1496–1501.

61. Шестопалова, Н.Б. Влияние солей натрия на фазовое разделение в системе «(ОП-10)–H₂O» / Н.Б. Шестопалова, Р.К. Чернова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – №. 2. – С. 322–328.

62. 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.

63. 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. – 2012. – Вып. 3 (7). – С. 108–111.

64. 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.– С. 10–18.

65. 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.

66. 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.– № 21(5). – С. 475-478.

67. Álvarez, M. S. On the phase behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactants in the presence of potassium inorganic salts / M.S. Álvarez, F. Moscoso, F.J. Deive, M.Á. Sanromán, A. Rodríguez // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2012. – V. 55. – P. 151–158.

68. Wang, Y. Cloudy behavior and equilibrium phase behavior of triblock copolymer L64+ salt+ water two-phase systems / Y.Wang, Y Li., J.Han, J.Xia, X.Tang, T.Chen, L.Ni //Fluid Phase Equilibria. – 2016. – V. 409. – P. 439–446.

69. 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.

70. 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. 394. – №. 3. – P. 759–782.

71. Ojeda, C.B. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications / C.B. Ojeda, F.S. Rojas // Microchimica Acta. – 2012. – V. 177. – №. 1-2. – P. 1–21.

72. 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.

73.Леснов, А.Е. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами / А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2014. – №. 1. – С. 79–93.

74.Koshy, L. The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114 / L. Koshy, A.H. Saiyad, A.K. Rakshit // Colloid and Polymer Science. – 1996. – V. 274. – № 6. – P. 582–587.

75. Mahajan, R.K. Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions / R.K. Mahajan, K.K. Vohra, N. Kaur, V.K. Aswal // Journal of Surfactants and Detergents. – 2008. – V. 11. – № 3. – P. 243–250.

76. Schott, H. Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts / H. Schott // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – V. 43. – № 1. – P. 150–155.

77. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. XIV. Effect of Chaotropic Anions on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) / H. Schott // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – V. 189. – № 1. – P. 117–122.

78. Schott, H. Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants XV. Effect of Transition Metal Salts on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) / H. Schott // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – V. 192. – P. 458–462.

79. Schott, H. Comparing the surface chemical properties and the effect of salts on the cloud point of a conventional nonionic surfactant, octoxynol 9 (Triton X-100), and of its oligomer, tyloxapol (Triton WR-1339) / H. Schott // Journal of colloid and interface science. – 1998. – V. 205. – № 2. – P. 496–502.

80. Koshy, L. The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114 / L. Koshy, A.H. Saiyad, A.K. Rakshit // Colloid and Polymer Science. – 1996. – V. 274. – № 6. – P. 582–587.

81. Santos-Ebinuma, V.C.Behavior of Triton X-114 cloud point in the presence of inorganic electrolytes / V.C.Santos-Ebinuma, A.M.Lopes, A.Converti, A.P.Júnior, C.Rangel-Yagui// Fluid Phase Equilibria. –2013. –V. 360.– P. 435–438.

82. Gu, T. Clouding of Triton X-114: the effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants / T. Gu, P.A. Galera-Gomez // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1995. – V. 104. – № 2–3. – P. 307–312.

83. Ritter, E. Influence of inorganic salts on the phase equilibrium of Triton X-114 aqueous two-phase systems / E. Ritter, R. Racheva, S. Storm, S. Müller, T. Ingram, I. Smirnova // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2016. – V. 61. – № 4. – P. 1496–1501.

84. Klaus, A. Hydrotrope-induced inversion of salt effects on the cloud point of an extended surfactant / A. Klaus, G.J. Tiddy, R. Rachel, A.P. Trinh, E. Maurer, D. Touraud, W. Kunz // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – № 8. – P. 4403–4411.

85. Rocha, S.A.N. Effect of Additives on the Cloud Point of the Octylphenol Ethoxylate (30EO) Nonionic Surfactant / S.A.N. Rocha, C.R. Costa, J.J. Celino, L.S. Teixeira // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2013. – V. 16. – № 3. – P. 299–303.

86. Shinoda, K. The effect of added salts in water on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions / K. Shinoda, H. Takeda // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1970. – V. 32. – № 4. – P. 642–646.

87. Akbas, H. Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405 / H. Akbas, C. Batigöç // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – V. 279. – P. 115–119.

88. 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.

89. Елохов, А.М. Закономерности высаливания анионного оксиэтилированного поверхностно-активного вещества калийбис(алкилполиоксиэтилен)фосфата неорганическими солями / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // *Журнал неорганической химии*. – 2017. Т. 62. – № 9. – С. 1274–1280.

90. Елохов, А.М. Оптимизация параметров экстракции в системах вода – моноалкилполиэтиленгликоль – хлорид металла или аммония / А.М. Елохов, К.В. Кылосова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 49–57.

91. Елохов, А.М. Оптимизация параметров экстракции в системах неорганическая соль – ethomeen C/15 – вода / А.М. Елохов, Д.С. Белова, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 7. – С. 1011–1016.

92. Batıgöç, Ç. Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant / Ç. Batıgöç, H. Akbaş // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – V. 303. – № 1. – P. 91–95.

93. Deguchi, K. The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant / K. Deguchi, K. Meguro // Journal of Colloid and Interface Science. – 1975. – V. 50. – № 2. – P. 223–227.

94. Corti, M. Effect of electrolytes and hydrocarbons on the cloud point transition of C12E8 solutions / M. Corti, C. Minero, L. Cantù, V. Degiorgio, R. Piazza // Surfactants in Solution. – Springer US, 1986. – P. 233–242.

95. Sharma, K.S. Study of the cloud point of C₁₂En nonionic surfactants: effect of additives / K.S. Sharma, S.R. Patil, A.K. Rakshit // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – V. 219. – № 1. – P. 67–74.

96. Weckström, K. Lower consolute boundaries of a poly (oxyethylene) surfactant in aqueous solutions of monovalent salts. / K. Weckström, M. Zulauf // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1985. – V. 81. – № 12. – P. 2947–2958.

97. Chai, J.L., Effects of various additives on the cloud point of dodecyl polyoxyethylenepolyoxypropylene ether / J.L. Chai, J.H. Mu // Colloid Journal. – 2002. – V. 64. – № 5. – P. 550–555.

98. Xiuli, L. Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution / L. Xiuli, X. Jian, H. Wanguo, S. Dejun // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 237. – № 1. – P. 1–6.

99. Bahadur, P. Effect of inorganic salts on the micellar behaviour of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in aqueous solution / P. Bahadur, K. Pandya, M. Almgren, P. Li, P. Stilbs // *Colloid and Polymer Science*. – 1993. – V. 271. – № 7. – P. 657–667.
100. Sharma, R. Effect of different additives on the cloud point of a polyethyleneoxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymer in aqueous solution / R. Sharma, P. Bahadur // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2002. – V. 5. – № 3. – P. 263–268.
101. Shaheen, A. Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers / A. Shaheen, N. Kaur, R.K. Mahajan // *Colloid and Polymer Science*. – 2008. – V. 286. – № 3. – P. 319–325.
102. Patel, K. Micellization and clouding behavior of EO–PO block copolymer in aqueous salt solutions. / K. Patel, B. Bharatiya, Y. Kadam, P. Bahadur // *Journal of surfactants and detergents* – 2010. – V. 13. – № 1. – P. 89–95.
103. Ataman, M. Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points, θ -temperatures / M. Ataman // *Colloid and polymer science*. – 1987. – V. 265. – № 1. – P. 19–25.
104. Ataman, M. Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide). / M. Ataman, E.A. Boucher // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1982. – V. 20. – № 9. – P. 1585–1592.
105. Самойлов, О.Я. К теории высаливания из водных растворов. I. Общие вопросы / О.Я. Самойлов // *Журнал структурной химии*. – 1966. – Т. 7. – № 1. – С. 15–23.
106. Самойлов, О.Я. Влияние взаимной ориентации молекул воды и неэлектролита на высаливание из водных растворов / О.Я. Самойлов // *Журнал структурной химии*. – 1966. – Т. 7. – № 1. – С. 103–105.
107. Collins, K.D. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces / K.D. Collins, M.W. Washabaugh // *Quarterly reviews of biophysics*. – 1985. – V. 18. – № 4. – P. 323–422.

108. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II / H. Schott, S.K. Han // *Journal of pharmaceutical sciences*. – 1975. – V. 64. – № 4. – P. 658–664.
109. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations / H. Schott, A.E. Royce // *Journal of pharmaceutical sciences*. – 1984. – V. 73. – № 6. – P. 793–799.
110. Schick, M.J. Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study. / M.J. Schick // *Journal of Colloid Science*. – 1962. – V. 17. – № 9. – P. 801–813.
111. Schott, H. Lyotropic numbers of anions from cloud point changes of nonionic surfactants / H. Schott // *Colloids and Surfaces*. – 1984. – V. 11. – № 1–2. – P. 51–54.
112. Чернова, Р.К. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloudpoint» экстракцию азорубина в системе (ОП-10) – H₂O / Р.К. Чернова, Н.Б. Шестопалова, Л.М. Козлова // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 11–16.
113. Komaromy-Hiller, G. Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride / G. Komaromy-Hiller, N. Calkins, R. von Wandruszka // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – № 4. – P. 916–920.
114. Morini, M.A. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles / M.A. Morini, P.V. Messina, P.C. Schulz // *Colloid and Polymer Science*. – 2005. – V. 283. – P. 1206–1218.
115. Delduca, P.G. Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations / P.G. Delduca, A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1978. – V. 40. – № 2. – P. 187–193.
116. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties / H. Schott // *Journal of colloid and interface science*. – 1995. – V. 173. – №. 2. – P. 265–277.

117. Молочникова, Н.П. Двухфазные системы на основе полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.М. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1995. – Т. 37. – №. 5. – С. 385–396.

118. Hamta, A. Application of polyethylene glycol 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.

119. Bulgariu, L. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol–inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species / L. Bulgariu, D. Bulgariu // Journal of Chromatography A. – 2008. – V. 1196. – P. 117–124.

120. Bulgariu, L. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system / L. Bulgariu, D. Bulgariu // Separation and purification technology. – 2011. – V. 80. – №. 3. – P. 620–625.

121. Roy, K. Extraction of Hg (I), Hg (II) and methylmercury using polyethylene glycol based aqueous biphasic system / K. Roy, S. Lahiri // Applied Radiation and Isotopes. – 2009. – V. 67. – №. 10. – P. 1781–1784.

122. da Rocha Patrício, P. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction: A green chemistry approach / P. da Rocha Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva // Journal of hazardous materials. – 2011. – V. 193. – P. 311–318.

123. Shibukawa, M. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions / M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura // Analytica chimica acta. – 2001. – V. 427. – №. 2. – P. 293–300.

124. Huang, Y. Aqueous two-phase systems (polyethylene glycol+ ammonia sulfate) for thallium extraction: Optimization of extraction efficiency, structural characterization, and mechanism exploration / Y. Huang, D. Chen, L. Kong, M. Su, Y. Chen // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 235. – Article 115740.

125. Paik, S.P. Extraction of Bi (III) subsalicylate in micellar aggregation and its sustained release using an aqueous biphasic system / S.P.Paik, K.Sen // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 249. – P. 188–192.

126. 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.

127. López-Mayan, J. Cloud point extraction and ICP-MS for titanium speciation in water samples / J.López-Mayan, M.C.Barciela-Alonso, M.R Domínguez-González., E.Peña-Vázquez, P. Bermejo-Barrera // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 152. – Article 104264.

128. Kasa, N.A. Determination of cadmium at trace levels in parsley samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with cloud point extraction / N.A.Kasa, S.Sel, D.S.Chorme, S.Bakırdere // *Measurement*. – 2019. – V. 147. – Article 106841.

129. Biata, N.R. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination / N.R.Biata, G.P. Mashile, J. Ramontja, N. Mketi, P.N. Nomngongo // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2019. – V. 76. – P. 14–21.

130. Liang, H. Selective cloud point extraction of uranium from thorium and lanthanides using Cyanex 301 as extractant / H.Liang, Q.Chen, C.Xu, X. Shen // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 210. – P. 835–842.

131. Temel, N.K. A new ion-pair ultrasound assisted-cloud point extraction approach for determination of trace V (V) and V (IV) in edible vegetal oils and vinegar by spectrophotometry / N.K.Temel, B.Kuş, R.Gürkan // *Microchemical Journal*. – 2019. – V. 150. – Article 104139.

132. Zheng, H. Combination of sequential cloud point extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination

of inorganic and methyl mercury in water samples / H.Zheng, J.Hong, X. Luo, S.Li, M.Wang, B.Yang, M.Wang //Microchemical Journal. – 2019. – V. 145. – P. 806–812.

133. Thongsaw, A. Dual-cloud point extraction for speciation of mercury in water and fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / A.Thongsaw, R.Sananmuang, Y.Udnan, G.M.Ross, W.C. Chaiyasith//Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2019. – V. 160. – Article 105685.

134. Laver, M.Studying the effect of an ionic liquid on cloud point extraction technique for highly efficient preconcentration and speciation analysis of tellurium in water, soil and sediment samples / M.Laver, R.G.Wuilloud//Talanta. – 2020. – V. 212. – Article 120802.

135. Snigur, D. Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples / D.Snigur, A.Chebotarev, K.Bulat, V. Duboviy//Analytical Biochemistry. – 2020. – V. 597. – Article 113671.

136. Temel, N.K.Application of Ultrasound-assisted Cloud-point Extraction and Spectrophotometry for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper (II) in Beverages / N.K.Temel, R.Gürkan//Journal of Analytical Chemistry. – 2019. – V. 74. – №. 12. – P. 1174–1183.

137. Khalifa, M.E. Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples / M.E.Khalifa, W.I.Mortada, M.M.El-defrawy, A.AAwad//Microchemical Journal. – 2019. – V. 151. – Article 104214.

138. Beiraghi, A.Separation, Preconcentration and determination of Hg (II) Ion in Water Samples by Cloud Point Extraction Technique Coupled with UV-VIS Spectrophotometry using a New Complexing Agent / A.Beiraghi, A.R.Shirkhani, A.ZiyaeiHalimehjani//International Journal of New Chemistry. – 2019. – V. 6. – №. 3. – P. 163–177.

139. Yıldız, D.Flame Atomic Absorption Determination of Copper in Environmental Water with Cloud Point Extraction using Isonitrosoacetophenone 2-

aminobenzoylhydrazone / D.Yıldız, M.Demir //Journal of Analytical Chemistry. – 2019. – V. 74. – №. 5. – P. 437–443.

140. Zengin, H.B. Use of 2-Hydrazinobenzothiazole-Modified Copolymer (s) as Potential Chelating Agent for Sensitive and Selective Determination of Low Levels of Mercury in Seafood by Ultrasound-Assisted Cloud-Point Extraction Combined with Spectrophotometry / H.B.Zengin, R.Gürkan//Biological trace element research. – 2019. – V. 191. – №. 1. – P. 254–268.

141. Khudhair, A.F. A Simple Preconcentration Method for the Determination of Nickel (II) in Urine Samples Using UV-Vis Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry Techniques / A.F.Khudhair, M.K.Hassan, H.F.Alesary, A.S.Abbas // Indonesian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 19. – №. 3. – P. 638–649.

142. Snigur, D. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum (VI) / D.Snigur, A.Chebotarev, V.Duboviy, D.Barbalat, K.Bevziuk//Microchemical Journal. – 2018. – V. 142. – P. 273–278.

143. Abou El-Reash, Y.G. Micelle-mediated extraction for speciation and spectrophotometric determination of iron using a newly synthesized salicylic acid derivative / Y.G.Abou El-Reash, H.A.Tantawy, E.Abel-Latif, W.I. Mortada //Microchemical Journal. – 2020. – V. 158. – Article 105280.

144. Abdel-Fadeel, M.A. Cloud point extraction–Microvolume spectrophotometry for extraction and determination of bismuth in waters and roadside soil / M.A.Abel-Fadeel, H.M.Al-Saidi, A.A.El-Bindary, A.Z.El-Sonbati, S.S. Alharthi//Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 249. – P. 963–969.

145. Yang, X. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples / X.Yang, Z.Jia, X.Yang, G.Li, X.Liao //Saudi journal of biological sciences. – 2017. – V. 24. – №. 3. – P. 589–594.

146. Wen, S. Speciation of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) by a facile dual-cloud point extraction coupled with inductively plasma-optical emission spectrometry / S.Wen, X.Zhu // *Talanta*. – 2018. – V. 181. – P. 265–270.

147. Gui, J. Handy cloud point extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of trace zirconium in complex biological samples / J.Gui, C.Huang, J.Yuan, Q.Huang, F.Long, A.Ma, J.Pan // *Microchemical Journal*. – 2018. – V. 138. – P. 190–196.

148. Khan, M. Application of ultrasonically modified cloud point extraction method for simultaneous enrichment of cadmium and lead in sera of different types of gallstone patients / M.Khan, T.G.Kazi, H.I.Afridi, M.Bilal, A.Akhtar, N.Ullah, S.Talpur // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2017. – V. 39. – P. 313–320.

149. de Andrade, J.K. Preconcentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry / J.K.de Andrade, C.K.de Andrade, M.L.Felsner, S.P.Quináia, V.E. dos Anjos // *Microchemical Journal*. – 2017. – V. 133. – P. 222–230.

150. Arain, M.S. Application of dual cloud point extraction for the enrichment of zinc in serum samples of psychiatric patients prior to analysis by FAAS/ M.S.Arain, T.G.Kazi, H.I.Afridi, M.Bilal, J.Ali, A.Haseeb // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2018. – V. 62. – P. 58–63.

151. Stefanova-Bahchevanska, T.A. Green cloud-point extraction-chromogenic system for vanadium determination / T.Stefanova-Bahchevanska, N.Milcheva, S. Zaruba, V.Andruch, V.Delchev, K. Simitchiev, K. Gavazov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – V. 248. – P. 135–142.

152. Bahadir, Z. Simultaneous determination of silver and gold nanoparticles by cloud point extraction and total reflection X-ray fluorescence analysis / Z.Bahadir, L.Torrent, M.Hidalgo, E.Margui // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2018. – V. 149. – P. 22–29.

153. Mandyla, S.P. Determination of gold nanoparticles in environmental water samples by second-order optical scattering using dithiotreitol-functionalized

CdS quantum dots after cloud point extraction / S.P.Mandyla, G.Z.Tsogas, A.G.Vlessidis, D.L.Giokas // *Journal of hazardous materials*. – 2017. – V. 323. – P. 67–74.

154. Gürkan, R. Preconcentration and indirect quantification of trace nitrite, nitrate and total nitrite in selected beverage and milk samples using ion-pairing cloud-point extraction with acridine orange / R.Gürkan, N.Altunay // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2018. – V. 69. – P. 129–139.

155. Zhang, H. Recovery of Ru (III) from hydrochloric acid by cloud point extraction with 2-Mercaptobenzothiazole-functionalized ionic liquid / H.Zhang, X.Yang, Z.Liu, Y. Yang // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 308. – P. 370–376.

156. Tiwari, S. Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium (VI): A probe to adulteration in food stuffs / S.Tiwari, M.K.Deb, B.K.Sen // *Food chemistry*. – 2017. – V. 221. – P. 47–53.

157. Akhtar, A. Application of modified cloud point extraction method for the chromium speciation in artificial saliva extracts of different snuff products / A.Akhtar, T.G.Kazi, H.I.Afridi, M.Khan, M.Bilal, N.Khan // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2018. – V. 59. – P. 320–327

158. Saha, A. Micellar extraction assisted fluorometric determination of ultratrace amount of uranium in aqueous samples by novel diglycolamide-capped quantum dot nanosensor / A.Saha, T. Debnath, S.Neogy, H.N.Ghosh, M.K.Saxena, B.S.Tomar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 253. – P. 592–602.

159. Bazel, Y.A. Green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni (II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazonyl] naphthalene-2-ol / Y.Bazel, A.Tupys, Y.Ostapiuk, O.Tymoshuk, V.Matiychuk // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – V. 242. – P. 471–477.

160. Altunay, N. Utility of ultrasound assisted-cloud point extraction and spectrophotometry as a preconcentration and determination tool for the sensitive quantifi-

cation of mercury species in fish samples / N. Altunay//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V. 189. – P. 167–175.

161. Altunay, N. New micellar mediated cloud-point extraction procedure for sensitive and selective determination of trace amounts of total iodine in milk-based nutritional products by means of indirect spectrophotometry / N.Altunay, R.A.Gürkan//Food analytical methods. – 2016. – V. 9. – №. 2. – P. 505–518.

162. Altunay, N.A. New ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry / N.Altunay, R.Gürkan, E.Yıldırım//Food Analytical Methods. – 2016. – V. 9. – №. 10. – P. 2960–2971.

163. Gürkan, R. Combination of ultrasonic-assisted cloud point extraction with flame AAS for preconcentration and determination of trace amounts of silver and cadmium in dried nut and vegetable samples / R.Gürkan, N.Altunay, E.Yıldırım//Food Analytical Methods. – 2016. – V. 9. – №. 11. – P. 3218–3229.

164. Gürkan, R. Application of ultrasonic-assisted cloud point extraction/flame atomic absorption spectrometry (UA-CPE/FAAS) for preconcentration and determination of low levels of antimony in some beverage samples / R.Gürkan, M.Eser//Journal of the Iranian Chemical Society. – 2016. – V. 13. – №. 9. – P. 1579–1591.

165. Abd El-Hay, S.S. Determination of thorium (IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction / S.S. Abd El-Hay, A.A. Gouda //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – V. 310. – №. 1. – P. 191–200.

166. Souza, V.S. Application of multivariate designs in the development of a method for vanadium determination in natural waters by HR-CS GF AAS after cloud-point extraction / V.S. Souza, L.S.G.Teixeira, M.A.Bezerra//Microchemical Journal. – 2016. – V. 129. – P. 318–324.

167. Castor, J.M.R. An evaluation of the bioaccessibility of arsenic in corn and rice samples based on cloud point extraction and hydride generation coupled to atomic fluorescence spectrometry / J.M.R.Castor, L.Portugal, L.Ferrer, L.Hinojosa-Reyes,

J.L.Guzmán-Mar, A.Hernández-Ramírez, V. Cerdà//Food Chemistry. – 2016. – V. 204. – P. 475–482.

168. Gürkan, R. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry / R.Gürkan, S.Korkmaz, N.Altunay//Talanta. – 2016. – V. 155. – P. 38–46.

169. Li, J. Determination of trace uranium by resonance fluorescence method coupled with photo-catalytic technology and dual cloud point extraction / J. Li, G. Li, Q. Han // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – V. 169. – P. 208–215.

170. Altunay, N. Separation/preconcentration of ultra-trace levels of inorganic Sb and Se from different sample matrices by charge transfer sensitized ion-pairing using ultrasonic-assisted cloud point extraction prior to their speciation and determination by hydride generation AAS / N. Altunay, R. Gürkan // Talanta. – 2016. – V. 159. – P. 344–355.

171. Labrecque, C. Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-MS/MS / C. Labrecque, P.J. Lebed, D. Lariviere //Journal of Environmental Radioactivity. – 2016. – V. 155.– P. 15–22.

172. Bilal, M. Application of conventional and modified cloud point extraction for simultaneous enrichment of cadmium, lead and copper in lake water and fish muscles / M. Bilal, T.G. Kazi, H.I. Afridi, M.B. Arain, J.A. Baig, M. Khan // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2016. – V. 40. – P. 137–144.

173. Frizzarin, R.M. On-line lab-in-syringe cloud point extraction for the spectrophotometric determination of antimony / R.M. Frizzarin, L.A. Portugal, J. M.Estela, F.R. Rocha, V. Cerdà // Talanta. – 2016. – V. 148. – P. 694–699.

174. Wang, Y. Recyclable non-ligand dual cloud point extraction method for determination of lead in food samples / Y. Wang, J. Han, Y. Liu, L. Wang, L. Ni, X. Tang // Food Chemistry. – 2016. – V. 190. – P. 1130–1136.

175. Hassanien, M.M. Mixed micelle-mediated extraction approach for matrix elimination and separation of some rare earth elements / M.M. Hassanien, I.M. Kenawy, M.E. Khalifa, M.M. Elnagar // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 127. – P. 125–132.

176. Денисова, С.А. Применение системы вода–синтанол АЛМ-10–сульфат аммония в экстракционно-фотометрическом анализе / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, М.Н. Михеева // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. – 2016. – №. 2 (22). – С. 55–62.

177. Денисова, С.А. Разработка экстракционно-фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе хлорид натрия–моноалкилполиэтиленгликоль–вода / С.А. Денисова, К.В. Кылосова, А.М. Елохов, А.Е.Леснов // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. – 2017. – Т. 7. – №. 3. – С. 306–313.

178. Денисова, С.А. Экстракция металлов в системе вода–бис (алкилполиоксиэтилен) фосфат калия–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.

179. Ильин, К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Ильин Константин Кузьмич. – Саратов, 2000. – 383 с.

180. Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием-высаливанием: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Черкасов Дмитрий Геннадьевич. – Саратов, 2013. – 413 с.

181. Елохов, А.М. Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры / А.М.Елохов, О.С.Кудряшова, А.Е.Леснов // *Журнал неорганической химии*. – 2018. – Т. 63. – № 12. – С. 1622–1629

182. Елохов, А.М. Закономерности высаливания анионного оксиэтилированного поверхностно-активного вещества калий бис(алкилполиокси-

этилен)фосфата неорганическими солями / А.М.Елохов, О.С.Кудряшова, А.Е. Леснов// Журнал неорганической химии. – 2017. V. 62. – №9. –С. 1274–1280

183. Ulloa, G.Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102 / G.Ulloa, C.Coutens, M.Sánchez, J.Sineiro, A.Rodríguez, F.J.Deive, M.J. Núñez// Journal of Chemical Thermodynamics. –2012. –V. 47.–P. 62–67.

184. Мерцлин, Р.В. Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах / Р.В. Мерцлин // Ученые записки Пермского университета. – 1939. – Т. 3. – вып. 4. – С. 37.

185. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. – Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. – 122 с.

186. Мерцлин, Р.В. О методах нахождения коннод для равновесий с жидкими фазами / Р.В. Мерцлин // Изв. биол. НИИ при Пермск. ун-те. – 1937. – Т. 11. – вып. 1–2. – С. 1–14.

187. 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.

188. Кудряшова, О.С.Изучение тройных расслаивающихся систем методом сечений / О.С. Кудряшова, А.М. Елохов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». –2019.– Т. 9. – № 4.– С. 320–330.

189. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

190. Валяшко, В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем / В.М. Валяшко. – М.: Наука, 1990. – 270 с.

191. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

192. Пршибил, Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М.: Мир, 1975. – 531 с.

193. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. / М.И. Булатов, И.П. Калинин.—Л.: Химия, 1986. — 432 с.
194. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. / Г.Л. Шлефер. — М.-Л.: Химия, 1964. — 380 с.
195. Елохов, А.М. Количественная оценка высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных поверхностно-активных веществ / А.М.Елохов, А.В.Станкова, А.Е.Леснов// Журнал физической химии. —2020. —Т. 94. — № 8. —С. 1161–1166.
196. Станкова, А.В. Разработкановых экстракционных систем на основе неонных оксиэтилированных ПАВ / А.В.Станкова, К.В. Кылосова// Вестник молодых ученых ПГНИУ: сб. науч. тр. —Пермь. — 2016.—Вып.6. —С. 187–194.
197. 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. 1145–1150.
198. Чернова, Р.К. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10)—H₂O / Р.К.Чернова, Н.Б.Шестопалова, Л.М.Козлова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. —2012.— Т. 12, №. 4.—С. 11–16.
199. Marcus, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K / Y. Marcus // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. —1991. —V. 87. — №. 18.—P. 2995–2999.
200. Виноградов, Е.Е. Влияние взаимной ориентации молекул воды и неэлектролита на высаливание из водных растворов / Е.Е.Виноградов, В.И. Яшквичев// Журнал структурной химии. —1966. —Т. 7. — № 1.—С. 103–105.
201. Архипов, В.П. Экстракция фенола из водных растворов с помощью оксиэтилированных изононилфенолов АФ-9-9, АФ-9-10 в присутствии хлорида натрия / В.П.Архипов, З.Ш. Идиятуллин// Вестник Казанского технологического университета.— 2016.— Т. 19.— № 5. —С. 8–11.

202. Станкова, А.В. Особенности высаливания оксиэтилированных нонил-фенолов неорганическими солями при 25°C / 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.

203. Davies, J.T. Interfacial Phenomena. / J.T. Davies, R.K. Rideal. – New York, London: Academic Press, 1961. – 461 p.

204. Ильин, К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия – вода – пиридин / К.К.Ильин, З.В.Чепурина, Д.Г. Черкасов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2014. –Т. 14. –Вып. 2. –С. 26–32.

205. Черкасов, Д.Г. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт / Д.Г.Черкасов, К.К.Ильин, В.Ф. Курский // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – №. 5. – С. 838–842.

206. Черкасов, Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота в интервале температур 5–100°C / Д.Г.Черкасов, З.В.Чепурина, К.К. Ильин // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – №. 8. – С. 1258–1263.

207. Смотров, М.П. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – пиридин / М.П.Смотров, Д.Г.Черкасов., К.К. Ильин // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – №. 3. – С. 375–380.

208. Курский, В.Ф. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин / В.Ф.Курский, К.К.Ильин, Д.Г. Черкасов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2008. – Т. 8. – №. 1. – С. 25–31.

209. Ильин, К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин / К.К.Ильин, Д.Г.Черкасов, В.Ф. Курский // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – №. 3. – С. 434–438.

210. Ильин, К.К. Фазовые равновесия и эффекты высаливания в системе цезий нитрат – триэтиламин – вода при 25°C / К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – №. 4. – С. 621–621.

211. Ильин, К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – диэтиламин / К.К.Ильин, В.Ф.Курский, Д.Г.Черкасов // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – №. 12. – С. 2260–2264.

212. Черкасов, Д.Г. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия / Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин. // Журнал прикладной химии. – 2011. – V. 84. – №. 3. – Р. 396–402.

213. Elokho, A.M. Topological transformation of phase diagrams water – ethoxylated nonylphenols – sodium chloride systems / A.M. Elokho, A.V. Stankova, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series. – 2018. – № 4(92). – Р. 35–40.

214. Станкова, А.В. Температурная трансформация фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированный нонилфенол – $MgCl_2$ / А.В. Станкова, А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65 – № 12. – С. 1691–1696.

215. Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.

216. Коган, В.Б. Справочник по растворимости. В 6 т. / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.-Л.: АН СССР. 1962.

217. Станкова, А.В. Растворимость в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония / А.В. Станкова, А.М. Елохов, Д.А. Катаева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10. – № 3. – С. 37–45.

218. Станкова, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия / А.В.Станкова, А.М. Елохов, А.Е. Леснов // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2020. – № 4. – С. 671–674.

219. Елохов, А.М. Топологическая трансформация фазовой диаграммы KBr – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры / А.М.Елохов, О.С.Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 5. – С. 586–591.
220. Елохов, А.М. Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции / А.М.Елохов, О.С.Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 256–262.
221. Станкова, А.В. Экстракция галогенидных ацидокомплексов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония / А.В.Станкова, А.М.Елохов, А.Е. Леснов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия. – 2019. – Т. 12. – № 3. – С. 328–335.
222. Золотов, Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А.Золотов, Б.З.Иофа, Л.К.Чучалин. – М.: Наука, 1973. – 380 с.
223. Станкова, А.В. Экстракция галогенидных комплексов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В.Станкова, А.М.Елохов, С.А.Денисова, А.Е. Леснов // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2018. – № 9. – С. 1608–1611.
224. Станкова, А.В. Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена / А.В.Станкова, А.М. Елохов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». – 2019. – Т. 9. – № 1. – С. 50–61.
225. Лукин, А.М. О новом реагенте на свинец / А.М.Лукин, Г.С. Петрова // Журнал аналитической химии. – 1960. – Т. 15. – № 3. – С. 295–298.
226. Парташникова, М.З. Сульфарсазен как комплексонометрический индикатор при определении цинка, кадмия, никеля и свинца / М.З.Парташникова, И.Г. Шафран // Журнал аналитической химии. – 1965. – Т. 20. – № 3. – С. 313–319.

227. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Москва, 2003.

228. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года N 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.

229. Полянский, Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец / Полянский Н.Г. – М.: Наука, 1986.– 357 с.

Приложение А. Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах вода – неонол – неорганическая соль.

Таблица А.1 – Политермическое исследование фазовых равновесий в системе вода – неонол АФ9-12 – NaCl.

NaCl, мас.%	Т _п , °C	NaCl, мас.%	Т _п , °C
(вода : неонол АФ-9-12 = 99,0 : 1,00) – NaCl		(вода : неонол АФ-9-12 = 95,0 : 5,00) – NaCl	
0,0	85,0	0,0	84,0
2,2	76,0	2,2	75,0
10,2	55,0	4,6	66,0
14,6	46,0	10,0	44,0
20,2	36,0	20,4	35,0
(вода : неонол АФ-9-12 = 85,0 : 15,0) – NaCl		(вода : неонол АФ-9-12 = 75,0 : 25,0) – NaCl	
0,0	86,0	0,0	85,0
3,0	65,0	3,0	73,0
10,2	52,0	5,5	65,0
15,0	42,0	10,0	51,0
35,0	20,0	15,0	40,0

Таблица А.2 – Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок в системе вода – неонол АФ9-12 – NaCl.

NaCl, мас.%	10°C		22°C	
	n _D ¹⁰ (в.ф.)	Фазовое состояние	n _D ²² (в.ф.)	Фазовое состояние
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 1,0 : 99,0) – NaCl				
10,2	1,3535	L	1,3525	L
14,6	1,3625	L	1,3610	L
20,2	1,3715	L	1,3705	L
27,7	1,3825	LS	1,3815	LS
30,0	1,3825	LS	1,3815	LS
35,0	1,3825	LS	1,3815	LS
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 5,0 : 95,0) – NaCl				
10,0	1,3590	L	1,3580	L
15,0	1,3685	L	1,3670	L
20,4	1,3780	L	1,3765	L
25,4	1,3860	LS	1,3860	LS
39,5	1,3860	LS	1,3860	LS
35,1	1,3860	LS	1,3860	LS
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 15,0 : 85,0) – NaCl				
10,2	1,3745	L	1,3735	L
15,0	1,3820	L	1,3805	L
19,8	1,3910	L	1,3865	L
25,0	1,3975	L	1,3920	L
29,4	1,3960	LS	1,3940	L
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 25,0 : 75,0) – NaCl				
10,0	1,3885	L	1,3875	L
15,0	1,3985	L	1,3970	L
19,6	1,4000	L	1,3990	L
24,5	1,4055	L	1,4020	L
29,3	1,4065	LS	1,4040	LS

NaCl, мас. %	50°C		60°C		75°C	
	n_D^{50} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое со- стояние
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 1,0 : 99,0) – NaCl						
10,2	-	-	1,3460	L ₁ L ₂	1,3425	L ₁ L ₂
14,6	1,3550	L ₁ L ₂	1,3540	L ₁ L ₂	1,3510	L ₁ L ₂
20,2	1,3650	L ₁ L ₂	1,3635	L ₁ L ₂	1,3610	L ₁ L ₂
22,2	1,3705	L ₁ L ₂	1,3700	L ₁ L ₂	1,3700	L ₁ L ₂
27,7	1,3860	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S
30,0	1,3860	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S
35,0	1,3860	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 5,0 : 95,0) – NaCl						
10,0	-	-	1,3450	L ₁ L ₂	1,3430	L ₁ L ₂
15,0	1,3570	L ₁ L ₂	1,3525	L ₁ L ₂	1,3530	L ₁ L ₂
20,4	1,3670	L ₁ L ₂	1,3660	L ₁ L ₂	1,3630	L ₁ L ₂
22,2	1,3695	L ₁ L ₂	1,3670	L ₁ L ₂	1,3610	L ₁ L ₂
25,4	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
29,5	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
35,1	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 15,0 : 85,0) – NaCl						
10,2	-	-	1,3490	L ₁ L ₂	1,3470	L ₁ L ₂
15,0	1,3590	L ₁ L ₂	1,3570	L ₁ L ₂	1,3670	L ₁ L ₂
19,8	1,3690	L ₁ L ₂	1,3670	L ₁ L ₂	1,3650	L ₁ L ₂
22,3	1,3740	L ₁ L ₂	1,3730	L ₁ L ₂	1,3700	L ₁ L ₂
25,0	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S
39,4	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S
34,9	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S
(неонол АФ9-12: H ₂ O = 25,0 : 75,0) – NaCl						
10,0	-	-	1,3510	L ₁ L ₂	1,3490	L ₁ L ₂
15,0	1,3650	L ₁ L ₂	1,3630	L ₁ L ₂	1,3610	L ₁ L ₂
19,6	1,3740	L ₁ L ₂	1,3710	L ₁ L ₂	1,3690	L ₁ L ₂
22,7	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂
24,5	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
29,3	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
34,4	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S

Таблица А.3 – Политермическое исследование фазовых равновесий в системе вода – неонол АФ-9-25 – NaCl.

NaCl, мас.%	T _п , °C	NaCl, мас.%	T _п , °C
(вода : неонол АФ9-25 = 99,0 : 1,00) – NaCl		(вода : неонол АФ9-25 = 95,0 : 5,00) – NaCl	
5,0	91,0	4,5	98,0
10,0	74,0	10,0	74,0
14,0	64,0	15,0	63,0
20,0	55,0	20,0	52,0
25,0	44,0	25,0	33,0
(вода : неонол АФ9-25 = 85,0 : 15,0) – NaCl		(вода : неонол АФ9-25 = 75,0 : 25,0) – NaCl	
2,0	94,0	6,0	80,0
9,0	71,0	10,0	66,0
15,0	58,0	15,5	56,0
20,0	50,0	20,0	48,0
25,0	42,0	23,0	46,0

Таблица А.4 – Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок в системе вода – неонол АФ-9-25 – NaCl.

NaCl, мас.%	25°C		39°C	
	n _D ²⁵ (в.ф.)	Фазовое состояние	n _D ³⁹ (в.ф.)	Фазовое состояние
(неонол АФ9-25: H ₂ O = 1,0 : 99,0) – NaCl				
10,0	1,3510	L	1,3490	L
14,0	1,3600	L	1,3580	L
20,0	1,3690	L	1,3660	L
22,5	1,3730	L	1,3710	L
25,0	1,3775	L	1,3760	L
29,9	1,3800	LS	1,3780	LS
35,0	1,3800	LS	1,3780	LS
(неонол АФ9-25: H ₂ O = 5,0 : 95,0) – NaCl				
10,0	1,3550	L	1,3530	L
15,0	1,3640	L	1,3620	L
17,5	1,3700	L	1,3680	L
18,2	1,3730	L	1,3700	L
21,9	1,3770	L	1,3750	L
25,0	1,3820	L	1,3790	L
29,4	1,3830	LS	1,3810	LS
35,0	1,3830	LS	1,3810	LS
(неонол АФ9-25: H ₂ O = 15,0 : 85,0) – NaCl				
9,0	1,3700	L	1,3680	L
15,0	1,3780	L	1,3760	L
17,3	1,3840	L	1,3800	L
20,0	1,3870	L	1,3830	L
22,5	1,3850	L	1,3880	L
27,7	1,3940	LS	1,3900	LS
29,5	1,3940	LS	1,3900	LS
34,9	1,3940	LS	1,3900	LS

Продолжение таблицы А.4

NaCl, мас. %	60°C		75°C		80°C	
	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{80} (в.ф.)	Фазовое состояние
(неонол АФ9-25: H ₂ O = 1,0 : 99,0) – NaCl						
10,0	1,3450	L ₁ L ₂	1,3470	L ₁ L ₂	1,3440	L ₁ L ₂
14,0	1,3560	L ₁ L ₂	1,3540	L ₁ L ₂	1,3510	L ₁ L ₂
17,5	1,3570	L ₁ L ₂	1,3560	L ₁ L ₂	1,3540	L ₁ L ₂
20,0	1,3630	L ₁ L ₂	1,3620	L ₁ L ₂	1,3580	L ₁ L ₂
22,5	1,3670	L ₁ L ₂	1,3690	L ₁ L ₂	1,3665	L ₁ L ₂
25,0	1,3720	L ₁ L ₂	1,3715	L ₁ L ₂	1,3710	L ₁ L ₂
29,9	1,3750	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S
35,0	1,3750	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S
(неонол АФ9-25 : H ₂ O = 5,0 : 95,0) – NaCl						
10,0	1,3500	L ₁ L ₂	1,3500	L ₁ L ₂	1,3440	L ₁ L ₂
15,0	1,3600	L ₁ L ₂	1,3540	L ₁ L ₂	1,3540	L ₁ L ₂
17,5	1,3610	L ₁ L ₂	1,3610	L ₁ L ₂	1,3600	L ₁ L ₂
18,2	1,3640	L ₁ L ₂	1,3640	L ₁ L ₂	1,3620	L ₁ L ₂
21,9	1,3670	L ₁ L ₂	1,3670	L ₁ L ₂	1,3660	L ₁ L ₂
25,0	1,3730	L ₁ L ₂	1,3730	L ₁ L ₂	1,3705	L ₁ L ₂
39,4	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
35,0	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3730	L ₁ L ₂ S
(неонол АФ9-25 : H ₂ O = 15,0 : 85,0) – NaCl						
9,0	1,3650	L ₁ L ₂	1,3540	L ₁ L ₂	1,3490	L ₁ L ₂
15,0	1,3615	L ₁ L ₂	1,3600	L ₁ L ₂	1,3570	L ₁ L ₂
17,3	1,3640	L ₁ L ₂	1,3685	L ₁ L ₂	1,3615	L ₁ L ₂
20,0	1,3660	L ₁ L ₂	1,3730	L ₁ L ₂	1,3580	L ₁ L ₂
22,5	1,3730	L ₁ L ₂	1,3730	L ₁ L ₂	1,3620	L ₁ L ₂
27,7	1,3740	L ₁ L ₂	1,3730	L ₁ L ₂	1,3700	L ₁ L ₂
29,5	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S
34,9	1,3760	L ₁ L ₂ S	1,3740	L ₁ L ₂ S	1,3720	L ₁ L ₂ S

Таблица А.5 – Политермическое исследование фазовых равновесий в системе вода – неонол АФ-9-12 – MgCl_2 .

MgCl_2 , мас.%	$T_{\text{п}}$, °C	MgCl_2 , мас.%	$T_{\text{п}}$, °C
Изогибра 90,0 %		Изогибра 75,0 %	
0,5	82	1,2	82
1,1	80	3,0	77
2,1	76	6,4	71
4,2	72	11,7	66
5,2	71	14,2	65
6,2	70	16,3	65
8,1	68	20,9	65
9,1	67	22,9	65
9,4	66	23,3	67
9,7	66	24,3	68
Изогибра 80,0 %		$(\text{MgCl}_2 : \text{неонол АФ 9-12} = 40,0 : 60,0) - \text{вода}$	
19,5	63	0,6	81
18,8	62,5	1,5	78
18,0	62,5	2,8	74
16,0	62,5	5,6	69
13,8	63	8,3	67
12,2	64	11,0	66
8,1	67	13,8	66
4,1	73	15,9	67
1,0	81	17,9	74
0,4	84	18,9	75
$(\text{MgCl}_2 : \text{неонол АФ 9-12} = 80,0 : 20,0) - \text{вода}$		$(\text{MgCl}_2 : \text{неонол АФ 9-12} = 60,0 : 40,0) - \text{вода}$	
1,4	82	27,0	79
2,8	75	24,7	70
5,1	69	22,3	68
11,2	65	17,3	65
16,8	64	11,9	64
23,0	66	6,4	69
28,0	70	3,3	74
32,1	73	1,3	79
1,4	82	27,0	79
2,8	75	24,7	70
$(\text{MgCl}_2 : \text{неонол АФ 9-12} = 90,0 : 10,0) - \text{вода}$		$(\text{MgCl}_2 : \text{вода} = 17,0 : 83,0) - \text{неонол АФ 9-12}$	
1,7	80	16,5	63
3,9	75	16,2	64
6,3	70	15,3	65
12,7	64	13,6	67
15,8	62,5	11,9	74
25,2	65	10,2	79
28,4	68	16,5	63
1,7	80	16,2	64
3,9	75	15,3	65

Таблица А.6 – Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок в системе вода – неонол АФ-9-12 – MgCl_2 .

MgCl_2 , мас.%	25°C		60°C		75°C	
	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое со- стояние	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое со- стояние
(неонол АФ 9-12 : вода = 5,0 : 95,0) – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						
14,0	1,3745	L	1,3720	L	1,3710	L
18,6	1,8550	L	1,3840	L	1,3840	L
23,3	1,3975	L	1,3960	L	1,3955	L
27,8	1,4100	L	1,4085	L	1,4070	L
32,4	1,4225	L	1,4205	L	1,4205	L
37,1	1,4320	LS	1,4340	LS	1,4345	L
39,0	1,4320	LS	1,4340	LS	1,4355	LS
42,0	1,4320	LS	1,4340	LS	1,4355	LS
(неонол АФ 9-12 : вода = 15,0 : 85,0) – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						
14,0	1,3865	L	1,3835	L	1,3825	L
18,7	1,3970	L	1,3955	L	1,395	L
22,8	1,4065	L	1,4050	L	1,405	L
27,9	1,4185	L	1,4170	L	1,4165	L
32,5	1,4300	L	1,4275	L	1,4265	L
37,5	1,4355	LS	1,4350	LS	1,4375	LS
39,1	1,4355	LS	1,4350	LS	1,4375	LS
42,0	1,4355	LS	1,4350	LS	1,4375	LS
(неонол АФ 9-12 : вода = 25,0 : 75,0) – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						
13,8	1,4005	L	1,3975	L	1,3940	L
16,8	1,4050	L	1,404	L	1,4000	L
23,0	1,4150	L	1,4145	L	1,4130	L
28,0	1,4255	L	1,4245	L	1,4235	L
32,8	1,4370	L	1,435	L	1,4320	L
36,9	1,4380	LS	1,4385	LS	1,4390	LS
35,5	1,4380	LS	1,4385	LS	1,4390	LS
38,8	1,4380	LS	1,4385	LS	1,4390	LS
(неонол АФ 9-12 : вода = 35,0 : 65,0) – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						
14,1	1,4120	L	1,4110	L	1,4080	L
18,6	1,4195	L	1,4190	L	1,4165	L
23,4	1,4320	L	1,4300	L	1,4225	L
27,9	1,4380	L	1,4365	L	1,4290	L
32,8	1,4410	LS	1,4405	LS	1,4385	L
36,9	1,4410	LS	1,4405	LS	1,4415	LS
35,2	1,4410	LS	1,4405	LS	1,4415	LS

Таблица А.7 – Политермическое исследование растворимости в системе вода – неонол АФ-9-25 – MgCl_2 .

MgCl_2 , мас.%	$T_{\text{п}}$, °C	MgCl_2 , мас.%	$T_{\text{п}}$, °C
Изогидра 75,0 %		(MgCl ₂ : неонол АФ 9-25 = 80,0 : 20,0) – вода	
23,7	80	5,6	92
22,5	80	11,4	85
20,0	80	16,8	81
15,0	82	22,4	80
9,9	84,5	28,0	80
5,1	90		
(MgCl ₂ : неонол АФ 9-25 = 90,0 : 10,0) – вода		(MgCl ₂ : вода = 25,0 : 75,0) – неонол АФ-9-25	
31,5	82,0	24,4	80
28,2	81,0	23,7	79
25,3	80,0	22,6	79
18,9	81,5	21,3	79
12,6	85,0	20,0	79
6,4	91,5	17,4	78,5
		15,1	77
		12,5	76
		10,0	73
(неонол АФ 9-25 : вода = 35,0 : 65,0) – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		(неонол АФ 9-12 : вода = 50,0 : 50,0) – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
4,7	90	4,8	88,0
9,6	83	9,4	82,0
14,4	80	13,9	79,0
18,6	79	18,6	78,0
23,5	79	23,5	79,0
27,8	80,5	27,9	82,0

Таблица А.8 – Составы насыщенных растворов системы вода – неонол АФ9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C.

Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	вода	неонол АФ-9-12	
30,50	68,50	1,00	L ₁ L ₂
20,50	78,50	1,00	L ₁ L ₂
12,50	86,00	1,50	L ₁ L ₂
10,50	85,00	4,50	L ₁ L ₂
8,50	79,00	12,50	К
8,50	77,50	14,00	L ₁ L ₂
7,00	69,50	23,50	L ₁ L ₂
6,50	60,50	33,00	L ₁ L ₂
31,00	44,00	25,00	L ₁ L ₂
31,00	44,00	25,00	L ₁ L ₂ S
35,00	48,50	16,50	L ₁ L ₂ S
38,00	52,50	9,50	L ₁ L ₂ S
40,50	56,00	3,50	L ₁ L ₂ S
43,50	56,50	0,00	LS

Таблица А.9 – Составы насыщенных растворов системы вода – неонол АФ-9-25 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C.

Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	вода	неонол АФ-9-12	
19,86	79,90	0,24	L ₁ L ₂
29,53	69,92	0,55	L ₁ L ₂
13,50	85,00	1,50	L ₁ L ₂
11,50	83,00	5,50	L ₁ L ₂
9,50	78,00	12,50	К
9,50	77,00	13,50	L ₁ L ₂
7,00	70,00	23,00	L ₁ L ₂
5,00	62,00	33,00	L ₁ L ₂
42,00	56,00	2,00	L ₁ L ₂ S
38,00	53,00	9,00	L ₁ L ₂ S
33,00	50,00	17,00	L ₁ L ₂ S
27,50	47,50	25,00	L ₁ L ₂ S
43,50	56,50	0,00	LS

Таблица А.10 – Функциональная зависимость показателя преломления от состава жидких фаз в системе вода – неонол АФ-9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас.%	Фазовое состояние	n_D^{25}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас.%	Фазовое состояние	n_D^{25}
[(NH_4) ₂ SO ₄ : H ₂ O = 5,1 : 94,9] – неонолАФ 9-12			[(NH_4) ₂ SO ₄ : H ₂ O = 15,0 : 85,0] – неонолАФ 9-12		
0	L	1,3400	0	L	1,3550
5,33	L ₁ L ₂	1,3485	5,4	L ₁ L ₂	1,3635
7,78	L ₁ L ₂	1,3525	7,22	L ₁ L ₂	1,3520
10,64	L ₁ L ₂	1,3570	10,22	L ₁ L ₂	1,3535
12,06	L ₁ L ₂	1,3525	14,96	L ₁ L ₂	1,3625
15,46	L ₁ L ₂	1,3585	19,96	L ₁ L ₂	1,3705
20,18	L ₁ L ₂	1,3665	25,15	L ₁ L ₂	1,3785
24,79	L ₁ L ₂	1,3735	29,88	L ₁ L ₂	1,3855
29,79	L ₁ L ₂	1,3815	34,69	L ₁ L ₂	1,3925
34,91	L ₁ L ₂	1,3885	39,89	L ₁ L ₂ S	1,3980
39,57	L ₁ L ₂	1,3950	44,95	L ₁ L ₂ S	1,3980
44,81	L ₁ L ₂ S	1,3980	49,50	L ₁ L ₂ S	1,3980
49,44	L ₁ L ₂ S	1,3980			
[(NH_4) ₂ SO ₄ : H ₂ O = 25,0 : 75,0] – неонолАФ 9-12			[(NH_4) ₂ SO ₄ : H ₂ O = 35,0 : 65,0] – неонолАФ 9-12		
0	L	1,3765	0	L ₁ L ₂	1,3875
5,11	L ₁ L ₂	1,3785	5,02	L ₁ L ₂	1,393
9,7	L ₁ L ₂	1,357	7,47	L ₁ L ₂	1,358
15,17	L ₁ L ₂	1,368	9,83	L ₁ L ₂	1,3635
20,15	L ₁ L ₂	1,374	14,61	L ₁ L ₂	1,3725
25,08	L ₁ L ₂	1,3835	21,41	L ₁ L ₂	1,382
29,95	L ₁ L ₂	1,391	25,29	L ₁ L ₂	1,3905
34,98	L ₁ L ₂	1,3975	29,91	L ₁ L ₂	1,396
38,88	L ₁ L ₂ S	1,398	35,28	L ₁ L ₂ S	1,398
44,94	L ₁ L ₂ S	1,398	39,65	L ₁ L ₂ S	1,398
49,54	L ₁ L ₂ S	1,398	45,13	L ₁ L ₂ S	1,398

Таблица А.11 – Функциональная зависимость показателя преломления от состава жидких фаз в системе вода – неонол АФ-9-25 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас.%	Фазовое со- стояние	n_D^{25}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас.%	Фазовое со- стояние	n_D^{25}
[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5,0 : 95,0$] – неонолАФ 9-25			[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 15,0 : 85,0$] – неонолАФ 9-25		
0	L	1,3400	0	L	1,3550
5,04	L ₁ L ₂	1,3480	5,78	L ₁ L ₂	1,3555
9,72	L ₁ L ₂	1,3550	9,67	L ₁ L ₂	1,3635
14,95	L ₁ L ₂	1,3585	15,07	L ₁ L ₂	1,3640
20,00	L ₁ L ₂	1,3665	19,78	L ₁ L ₂	1,3720
24,82	L ₁ L ₂	1,3735	25,05	L ₁ L ₂	1,3800
29,75	L ₁ L ₂	1,3810	32,65	L ₁ L ₂	1,3900
34,58	L ₁ L ₂	1,3880	35,33	L ₁ L ₂	1,3945
39,14	L ₁ L ₂	1,3945	39,62	L ₁ L ₂	1,3950
45,00	L ₁ L ₂ S	1,3965	45,22	L ₁ L ₂ S	1,3970
49,83	L ₁ L ₂ S	1,3965	50,46	L ₁ L ₂ S	1,3970
[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 25,0 : 75,0$] – неонолАФ 9-25			[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 35,0 : 65,0$] – неонолАФ 9-25		
0	L	1,3765	0	L ₁ L ₂	1,3855
4,98	L ₁ L ₂	1,3770	5,24	L ₁ L ₂	1,3955
9,99	L ₁ L ₂	1,3610	10,20	L ₁ L ₂	1,3685
14,72	L ₁ L ₂	1,3690	14,48	L ₁ L ₂	1,3765
19,95	L ₁ L ₂	1,3780	19,11	L ₁ L ₂	1,3830
24,95	L ₁ L ₂	1,3850	24,85	L ₁ L ₂	1,3915
29,84	L ₁ L ₂	1,3920	29,53	L ₁ L ₂ S	1,3970
34,47	L ₁ L ₂	1,3960	34,58	L ₁ L ₂ S	1,3970
39,30	L ₁ L ₂ S	1,3970	39,66	L ₁ L ₂ S	1,3970
45,00	L ₁ L ₂ S	1,3970	46,85	L ₁ L ₂ S	1,3970
49,56	L ₁ L ₂ S	1,3970	49,12	L ₁ L ₂ S	1,3970

Таблица А.12 – Политермическое исследование фазовых равновесий в системе вода – неонол АФ 9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас.%	$T_{\text{п}}$, °C	вода, мас.%	$T_{\text{п}}$, °C
(вода : неонол АФ 9-12 = 15,0 : 85,0) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: неонол АФ9-12 = 50,0 : 50,0] – вода	
0,0	86,0	97,8	75,0
1,2	78,0	95,4	66,0
2,2	72,0	90,0	44,0
3,8	63,0	79,6	35,0
5,8	50,0	-	-
7,6	36	-	-
(вода : неонол АФ 9-12 = 25,0 : 75,0) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: неонол АФ9-12 = 75,0 : 25,0] – вода	
0,0	88,0	97,0	73,0
1,2	78,0	94,5	65,0
3,8	58,0	90,0	51,0
6,2	42,0	80,0	40,0
7,6	37,0	-	-

Таблица А.13 – Политермическое исследование растворимости в системе вода – неонол АФ 9-25 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас. %	$T_{\text{п}}$, °C	вода, мас. %	$T_{\text{п}}$, °C
(вода : неонол АФ 9-25 = 15,0 : 85,0) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		[($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: неонол АФ 9-25 = 50,0 : 50,0] – вода	
3,2	83,0	95,8	92,0
4,0	75,0	92,0	81,0
5,8	60,0	89,8	70,0
8,7	29,0	84,0	51,0
-	-	80,4	20,0
(вода : неонол АФ 9-25 = 25,0 : 75,0) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
3,2	76,0		
3,7	68,0		
5,9	37,0		
8,0	25,0		

Таблица А.14 – Составы насыщенных растворов системы вода – неонол АФ 9-12 – Na_2SO_4 при 25°C.

Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	вода	неонол АФ-9-12	
9.3	90.3	0.4	L ₁ L ₂
7.2	83.8	9.0	L ₁ L ₂
8.6	88.8	2.6	L ₁ L ₂
7.9	86.5	5.6	L ₁ L ₂
7.0	82.5	10.5	K
5.6	77.2	17.2	L ₁ L ₂
4.7	69.3	26.0	L ₁ L ₂
1.5	43.0	55.5	L ₁ L ₂
31.0	65.5	3.5	L ₁ L ₂ S
29.0	60.4	10.6	L ₁ L ₂ S
25.0	56.3	18.7	L ₁ L ₂ S
22.0	50.6	27.4	L ₁ L ₂ S
21.0	79.0	0.0	LS

Таблица А.15 – Функциональная зависимость показателя преломления от состава жидких фаз в системе вода – неонол АФ 9-12 – Na₂SO₄ при 25°C.

Na ₂ SO ₄ , мас.%	Фазовое состояние	n _D ²⁵	Na ₂ SO ₄ , мас.%	Фазовое состояние	n _D ²⁵
[Na ₂ SO ₄ : вода = 5,0 : 95,0] – неонол АФ 9-12			[Na ₂ SO ₄ : H ₂ O = 15,0 : 85,0] – неонол АФ 9-12		
9,96	L	1,3500	10,00	L	1,3515
11,95	L ₁ L ₂	1,3525	12,00	L ₁ L ₂	1,3550
14,82	L ₁ L ₂	1,3555	16,00	L ₁ L ₂	1,3600
16,67	L ₁ L ₂	1,3590	17,99	L ₁ L ₂	1,3635
19,92	L ₁ L ₂	1,3660	19,99	L ₁ L ₂	1,3670
22,05	L ₁ L ₂	1,3675	22,00	L ₁ L ₂	1,3705
25,41	L ₁ L ₂	1,3710	26,00	L ₁ L ₂	1,3745
29,98	L ₁ L ₂	1,3785	30,27	L ₁ L ₂ S	1,3805
34,79	L ₁ L ₂ S	1,3805	35,09	L ₁ L ₂ S	1,3805
39,91	L ₁ L ₂ S	1,3805	40,01	L ₁ L ₂ S	1,3805
[Na ₂ SO ₄ : вода = 25,0 : 75,0] – неонол АФ 9-12			[Na ₂ SO ₄ : вода = 35,0 : 65,0] – неонол АФ 9-12		
10,10	L	1,3555	5,37	L ₁ L ₂	1,4210
12,10	L ₁ L ₂	1,3590	10,36	L ₁ L ₂	1,4355
15,02	L ₁ L ₂	1,3645	15,09	L ₁ L ₂	1,4455
17,00	L ₁ L ₂	1,3675	19,94	L ₁ L ₂	1,4540
20,06	L ₁ L ₂	1,3710	24,90	L ₁ L ₂ S	1,4585
21,97	L ₁ L ₂	1,3750	30,17	L ₁ L ₂ S	1,4585
24,41	L ₁ L ₂	1,3795	35,24	L ₁ L ₂ S	1,4585
30,23	L ₁ L ₂	1,3805			
34,90	L ₁ L ₂ S	1,3805			
39,99	L ₁ L ₂ S	1,3805			