

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
У С С Р

КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.Т.Г.ШЕВЧЕНКО

ОНИЩЕНКО Тамара Алексеевна

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В  
ВОДЕ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КАПРИНОВОЙ ( -БРОМКАПРИНОВОЙ)  
КИСЛОТАМИ И АМИНАМИ

02.00.02 - аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель - доктор  
химических наук, профессор  
И.В.Пятницкий

Научный консультант - доктор  
химических наук, профессор  
В.В.Сухан

Киев - 1987

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение . . . . .	4
Обзор литературы	
Глава I. Экстракционное концентрирование микропримесей . . .	8
I.1. Основные закономерности экстракции из большого объема . . . . .	8
I.2. Методы определения элементов в экстрактах после концентрирования . . . . .	16
I.3. Важнейшие реагенты, применяемые для экстракционного концентрирования элементов . . . . .	23
I.4. Закономерности экстракции металлов монокарбоновыми кислотами . . . . .	34
Заключение . . . . .	42
Экспериментальная часть	
Глава 2. Исходные вещества и методика работы . . . . .	44
Глава 3. Распределение каприновой, $\alpha$ -бромкаприновой кислот и органических оснований между органическими растворителями и водой . . . . .	48
3.1. Распределение каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кис- лот между водой и органическими растворителями . .	48
3.2. Распределение органических оснований между водой и органическими растворителями . . . . .	54
Заключение . . . . .	61
Глава 4. Распределение комплексов металлов с каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислотой между водой и орга- ническими растворителями в отсутствие аминов и после их введения . . . . .	62
4.1. Выбор органического растворителя . . . . .	62



4.2 Экстракция металлов каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислотами . . . . .	67
4.3 Влияние органических оснований на экстракцию карбоксилатов металлов . . . . .	71
4.4 Состав экстрагирующихся комплексов . . . . .	83
Заключение . . . . .	III
Глава 5. Аналитическое применение экстракционного концентрирования металлов каприновой ( $\alpha$ -бромкаприновой) кислотами . . . . .	III
5.1 Зависимость экстракции металлов от соотношения объемов контактирующих фаз . . . . .	III
5.2 Использование экстракционного концентрирования каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислотами в сочетании с аминами при определении металлов в водах . . . . .	122
5.2.1 Определение марганца . . . . .	122
5.2.2 Определение кобальта . . . . .	127
5.2.3 Определение меди . . . . .	128
5.2.4 Определение никеля . . . . .	129
5.2.5 Определение кадмия . . . . .	129
5.2.6 Определение цинка . . . . .	130
5.2.7 Определение свинца . . . . .	130
5.2.8 Групповое концентрирование и определение металлов . . . . .	130
Заключение . . . . .	133
Выводы . . . . .	135
Литература . . . . .	137
Приложения . . . . .	165

## В В Е Д Е Н И Е

Значение следов примесей металлов в различных материалах современной техники, науки, сельского хозяйства и в объектах окружающей среды постоянно возрастает на протяжении последних лет. В связи с этим перед аналитической химией стоит постоянная проблема повышения чувствительности методов определения примесей [1]. Решение этой задачи проводится различными путями и один из них состоит в предварительном концентрировании микропримесей с тем, чтобы определять их в концентрате доступными и хорошо освоенными методами анализа.

Среди методов концентрирования большое распространение получили сорбционные методы, соосаждение, дистилляция, экстракция, электрохимические и другие методы [2].

Сорбционные методы просты в выполнении, удобны для последующего определения элементов в концентрате. Методы достаточно экспрессны и позволяют проводить одновременно также и разделение элементов. Особенно эффективно использование модифицированных углей и хелатных сорбентов, что позволяет анализировать как большие навески, так и объемы растворов [2,3]. Однако пока лишь немногие хелатные сорбенты, представляющие собой полимерные соединения с хелатообразующими группами, выпускаются промышленностью да и качество их оставляет желать лучшего [4].

Соосаждение по степени абсолютного концентрирования является одним из лучших методов, позволяющих повышать концентрацию микропримесей в  $10^4$  и более раз [5]. Метод прост и удобен в выполнении, однако часто микропримеси выделяются не полностью [6,7]. Недостатками метода соосаждения является также большая трудоемкость и длительность, большие затраты реактивов [7].

Среди электрохимических методов (электровыделение, цементация, электродиализ, электроосмос) наибольшее значение приобрели методы электровыделения, хорошо сочетаемые с электрохимическим, спектральным или беспламенным атомно-абсорбционным определением [8]. Электрохимические методы позволяют достичь высокой степени концентрирования, однако они не обладают большой универсальностью [9] и длительны во времени [8].

Упаривание с целью концентрирования является наиболее распространенным среди дистилляционных методов. Эти методы получили широкое распространение благодаря простоте и доступности, большой степени абсолютного концентрирования [2]. Однако при испарении растворителя концентрируются одновременно все компоненты, поэтому выпаривание целесообразно сочетать с другими методами, например, с экстракцией [5].

Экстракция является универсальным и весьма распространенным методом концентрирования. Так, в зависимости от задачи экстракцией можно проводить как групповое, так и избирательное концентрирование. Метод достаточно прост в выполнении, легко сочетается с заключительным спектральным, фотометрическим, полярографическим, атомно-абсорбционным и другими современными методами анализа. К недостаткам метода следует отнести относительно невысокую степень концентрирования из очень разбавленных растворов [10]. В связи с этим использование экстракции для концентрирования микроэлементов, например в природных водах, проводится сравнительно редко [11]. Поэтому поиск и изучение новых высокоэффективных экстрагентов, особенно из числа веществ, производимых в больших количествах и используемых для иных целей, является вполне актуальной задачей [12]. Использование в этом случае экстракции важно и потому, что прямое, например, атомно-абсорбционное, определение нанограммовых ко-

личества элементов в природных объектах — трудная аналитическая задача главным образом в связи с существенным влиянием основы на аналитический сигнал [13].

Мы задались целью подбором таких реагентов достичь существенного увеличения коэффициента экстракционного концентрирования металлов из разбавленных растворов. Анализ литературы показал, что эффективными реагентами для концентрирования могут быть карбоновые кислоты, которые для этой цели до сих пор использовались недостаточно, хотя хорошо зарекомендовали себя для других аналитических целей. Свой выбор мы остановили на каприновой кислоте, которая при комнатной температуре является первым твердым веществом в гомологическом ряду монокарбоновых кислот.

Из литературы и наших экспериментальных данных следует, что введение аминов в экстракционную систему часто снижает экстракцию металлов монокарбоновыми кислотами по причине образования новых химических соединений. Поэтому мы исследовали также влияние некоторых распространенных азотсодержащих органических оснований на экстракцию металлов: монодентатных — пиридина, 2-азеопиридина, бензиламина и бидентатного 1,10-фenantролина и природу экстрагируемых соединений.

Объектами исследований выбраны наиболее распространенные элементы I переходного ряда — марганец, кобальт, никель, медь, цинк и кадмий из 2 переходного ряда, а также хорошо экстрагирующийся в тех же условиях p-элемент свинец. Выбор металлов диктовался тем, что, во-первых, эти металлы хорошо экстрагируются карбоновыми кислотами и, во-вторых, они являются одними из наиболее распространенных следовых примесей в объектах окружающей среды.

Коэффициент распределения металла связан с соотношением объемов контактирующих фаз и с фактором извлечения металла, поэтому в

качество основной количественной характеристики для описания экстракции и концентрирования мы использовали именно коэффициент распределения.

Близкими к монокарбоновым кислотам экстракционными свойствами обладают  $\alpha$ -бромпроизводные кислот, поэтому мы синтезировали и исследовали в качестве экстракционного реагента для целей концентрирования и  $\alpha$ -бромкаприновую кислоту.

Каприновая и  $\alpha$ -бромкаприновая кислоты в сочетании с аминами оказались эффективными экстрагентами, позволяющими достичь высоких коэффициентов абсолютного концентрирования металлов. Нами разработаны методики заключительного атомно-абсорбционного определения металлов в экстрактах после индивидуального а также группового концентрирования экстракцией капринатов и аммоникапринатов металлов. Методики отличаются простотой выполнения, экспрессностью, надежностью и воспроизводимостью анализа.

Совокупность проведенных нами исследований развивает известное направление аналитической химии - экстракционное концентрирование элементов посредством новых реагентов.

Исходя из цели работы и полученных результатов на защиту выносятся:

1. Результаты систематического изучения условий экстракции марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца каприновой ( $\alpha$ -бромкаприновой) кислотами, а также кислотами в присутствии аминов.
2. Новые эффективные экстракционные системы для абсолютного концентрирования индивидуальных металлов и группового концентрирования.
3. Разработанные методики экстракционно-атомно-абсорбционного определения металлов в природных водах после концентрирования каприновой ( $\alpha$ -бромкаприновой) кислотами и аминами.

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### Глава I. ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОПРОЦЕССОВ

#### 1.1. Основные закономерности экстракции из большого объема.

Как уже было отмечалось, экстракция является одним из наиболее удобных и распространенных методов концентрирования.

Экстракцией в обычном понимании этого термина называют процесс переноса растворенного вещества из водной фазы в несмешивающуюся с ней органическую [14]. Таким образом, для осуществления экстракции необходимо наличие двух несмешивающихся жидких фаз – органического растворителя и воды либо водного раствора. При наличии одного растворенного вещества в процессе контактирования фаз устанавливается равновесие активности его между фазами. Если  $\alpha_{x(o)}$  и  $\alpha_{x(w)}$  – активности растворенного вещества  $x$  в органической и водной фазах, то их отношение

$$\alpha_{x(o)} \cdot \alpha_{x(w)}^{-1} = (K_D^o)_x \quad (1.1)$$

является постоянной величиной и называется термодинамической константой распределения [15]. Для неэлектролитов

$$\alpha_x = [x] \cdot \gamma_x, \quad (1.2)$$

где  $[x]$  – равновесная концентрация,  $\gamma_x$  – коэффициент активности. Экспериментально определить активности растворенного вещества в фазах довольно сложно, поэтому обычно используется величина отношения равновесных концентраций

$$[x]_{(o)} \cdot [x]_{(w)}^{-1} = (K_D)_x \quad (1.3)$$

которая называется концентрационной константой распределения. Концентрационная константа распределения может хорошо описывать распределение неэлектролита, если вещество находится в обеих фазах в одной молекулярной форме, которая, к тому же, не изменяется



с изменением концентрации [2]. В действительности с растворенным веществом в обеих фазах происходит многочисленные превращения — диссоциация, гидролиз, ассоциация, сольватация и другие процессы, которые существенно осложняют экстракционное равновесие. Учесть все эти процессы практически невозможно, поэтому обычно рассчитанная константа распределения является приближенной величиной [16], степень приближения которой определяется влиянием указанных процессов: иногда оно невелико, иногда учитываются только некоторые из них.

В отличие от  $K_D$  коэффициент распределения вещества  $X$ , представляющий отношение обеих аналитических концентраций в органической и водной фазах

$$D_X = C_{X(O)} \cdot C_{X(B)}^{-1}, \quad (1.4)$$

является постоянной величиной только в строго определенных условиях. Тем не менее  $D_X$  — это наиболее легко экспериментально определяемая величина, поэтому она широко используется при описании экстракционных процессов и является важной количественной характеристикой растворенного вещества  $X$ .

Отношение количества  $Q_{X(O)}$  экстрагированного вещества  $X$  к общему количеству этого вещества  $Q_{X(O)} + Q_{X(B)}$  представляет степень экстракции [17], которую наиболее часто выражают в процентах (фактор извлечения):

$$R = Q_{X(O)}(Q_{X(O)} + Q_{X(B)})^{-1} \cdot 100 = C_{X(O)} \cdot V_{X(O)}(C_{X(O)} \cdot V_{(O)} + C_{X(B)} \cdot V_{(B)})^{-1} \cdot 100, \quad (1.5)$$

где  $V_{(O)}$  и  $V_{(B)}$  — объемы органической и водной фаз соответственно.

Преобразование уравнения (1.5) дает:

$$(C_{X(O)} V_{(O)} + C_{X(B)} \cdot V_{(B)})(C_{X(O)} \cdot V_{(O)})^{-1} \cdot 100^{-1} = R^{-1} \quad (1.6)$$

Из этого выражения следует:

$$\left(1 + \frac{V_{(B)}}{V_{(O)}} \cdot D_X^{-1}\right) = 100R^{-1} \quad (1.7)$$

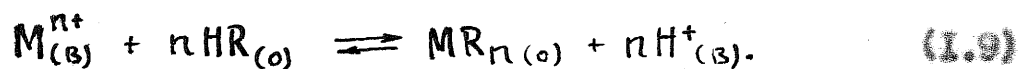
Решая уравнение (1.7) относительно  $R$  получаем:

$$R = 100 D_x \left( D_x + \frac{V_{(в)}}{V_{(о)}} \right)^{-1} \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) передает связь степени экстракции с коэффициентом распределения вещества и соотношением объемов контактирующих фаз. При одинаковых условиях (рН, температура и др.) фактор извлечения вещества тем выше, чем больше коэффициент распределения и чем меньше соотношение  $V_{(в)} \cdot V_{(о)}^{-1}$ . Соотношение объемов исходного водного раствора и экстракта называют коэффициентом концентрирования [17]. При постоянном факторе извлечения коэффициент концентрирования зависит от величины коэффициента распределения, поэтому последний можно принять в качестве главного критерия для описания экстракционного концентрирования [18].

Так как коэффициент распределения зависит от многих факторов, то от них в конечном счете зависит и коэффициент концентрирования экстрагируемого вещества.

Для реагента кислотного характера экстракция его соединения с катионом металла в простейшем случае может быть представлена уравнением:



Константа экстракции имеет вид:

$$K_{ex} = [MR_n]_{(о)} \cdot [H^+]_{(в)}^n \cdot ([M^{n+}]_{(в)} \cdot [HR]_{(о)}^n)^{-1} \quad (1.10)$$

Если в условиях экстракции можно пренебречь образованием в водной фазе промежуточных комплексов, гидролизом и др. конкурирующими реакциями, а также существованием в ней экстрагируемого комплекса, то отношение  $[MR_n]_{(о)} \cdot [M^{n+}]_{(в)}^{-1}$  можно принять равным коэффициенту распределения [14]. Тогда уравнение (1.10) примет вид:

$$K_{ex} = D \cdot [H^+]_{(в)}^n \cdot [HR]_{(о)}^{-n}. \quad (1.11)$$

Логарифмируя это уравнение и решая относительно  $\lg D$  получим:

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [HR]_{(о)} + n \text{pH}. \quad (1.12)$$

Последнее уравнение передает зависимость коэффициента распределе-



ния металла от равновесного рН водной фазы и концентрации реагента [19]. При постоянной равновесной концентрации реагента коэффициент распределения увеличивается с повышением рН. Если справедливо уравнение (1.12), тогда зависимость  $\lg D$  - рН должна выражаться прямой линией и увеличение рН на 1 единицу должно привести к увеличению  $\lg D$  на  $n$  единиц ( $n$  - заряд катиона металла).

При экстракции комплексного соединения возможны следующие равновесия: ионизация реагента в водной фазе



$$K_{HR} = [H^+][R^-] \cdot [HR]^{-1}; \quad (1.14)$$

- образование комплексного соединения



$$\beta_{MR_n} = [MR_n] \cdot ([M^{n+}] \cdot [R^-]^n)^{-1}; \quad (1.16)$$

- распределение реагента



$$(K_D)_{HR} = [HR]_{(O)} \cdot [HR]_{(B)}^{-1}, \quad (1.18)$$

а также образованного комплексного соединения



$$(K_D)_{MR_n} = [MR_n]_{(O)} \cdot [MR_n]_{(B)}^{-1}. \quad (1.20)$$

Подстановкой в уравнение (1.10) значений переменных, найденных из уравнений (1.14), (1.16), (1.18), (1.20) авторы [19] получили

$$K_{ex} = \beta_{MR_n} \cdot (K_D)_{MR_n} \cdot K_{HR}^n \cdot (K_D)_{HR}^{-n}, \quad (1.21)$$

откуда

$$\lg K_{ex} = \lg \beta_{MR_n} + \lg (K_D)_{MR_n} + n \lg K_{HR} - n \lg (K_D)_{HR}. \quad (1.22)$$

Если принять  $D = 1$ , уравнение (1.12) преобразуется в

$$pH = -\frac{1}{n} \lg K_{ex} - \lg [HR]_{(O)}. \quad (1.23)$$

Подстановка в уравнение (1.23) значения  $\lg K_{ex}$  из уравнения (1.22) дает:

$$pH = pK_{HR} + \lg (K_D)_{HR} - \frac{1}{n} \lg \beta_{MR_n} - \frac{1}{n} \lg (K_D)_{MR_n} - \lg [HR]_{(O)}. \quad (1.24)$$

Последнее выражение показывает, что для экстракции элемента из растворов с относительно низкими значениями  $pH$  необходимо, чтобы при прочих равных условиях 1) реагент был более сильной кислотой, 2) константа распределения реагента была по возможности меньшей, 3) экстрагирующийся комплекс был устойчив, 4) константа распределения комплекса была наибольшей.

Анализ уравнения (1.12) показывает, что увеличение коэффициента распределения комплекса можно достичь, если существенно увеличить концентрацию реагента: увеличение концентрации реагента на 1 порядок ведет к увеличению коэффициента распределения на  $n$  порядков. Следует иметь в виду, что значительный прирост  $D$  можно достичь этим приемом только в случае малых концентраций реагента. Если используются концентрированные растворы ( $\sim 1 M$ ), существенно увеличит  $D$  не удастся, т.к. нельзя заметно увеличить  $[HR]_{(o)}$ .

Анализ уравнения (1.23) показывает, что уменьшение  $\lg[HR]$  на единицу приводит к увеличению  $pH$  при том же  $D$  также на единицу. Т.е. уменьшение концентрации реагента ведет не только к уменьшению коэффициента распределения, но и к сдвигу экстракционной кривой в область более высоких значений  $pH$  [14], что в общем является неблагоприятным фактором.

Рассмотренные выше равновесия экстракции выводились исходя из предположения, что катион металла в водной фазе находится исключительно в виде свободного иона, а в органической - в виде комплексного соединения  $MR_n$ . Однако, в водной фазе происходят и другие химические реакции с участием катиона металла: образование промежуточных соединений с реагентом  $HR$ , комплексообразование с другими комплексообразующими веществами, особенно гидролиз, а также полимеризация.

Если образование комплекса с катионом металла происходит сту-

пенчато, тогда в водной фазе могут существовать частицы  $M^{n+}$ ,  $MR^{(n-1)+}$ ,  $MR_2^{(n-2)+}$  и т.д. вплоть до  $MR_n$ . Выражение для коэффициента распределения металла будет иметь вид [14]:

$$D = [MR_n]_{(o)} \left( [M^{n+}]_{(s)} + [MR^{(n-1)+}]_{(s)} + [MR_2^{(n-2)+}]_{(s)} + \dots + [MR_n]_{(s)} \right)^{-1}. \quad (1.25)$$

Выразив концентрации  $M^{n+}$ ,  $MR^{(n-1)+}$ ,  $MR_2^{(n-2)+}$  и т.д. через соответствующие константы устойчивости ( $\beta$ ) комплексов, получим:

$$D = [MR_n]_{(o)} \left( [M^{n+}]_{(s)} \left\{ 1 + \beta_1 [R^-]_{(s)} + \beta_2 [R^-]_{(s)}^2 + \dots + \beta_n [R^-]_{(s)}^n \right\} \right)^{-1}. \quad (1.26)$$

Комбинирование уравнения (1.25) и (1.10) дает:

$$D = K_{ex} [HR]_{(o)}^n \left( [H^+]_{(s)}^n \left\{ 1 + \beta_1 [R^-]_{(s)} + \beta_2 [R^-]_{(s)}^2 + \dots + \beta_n [R^-]_{(s)}^n \right\} \right)^{-1}. \quad (1.27)$$

Выражение (1.27) показывает, что наличие в растворе ступенчатого комплексобразования ведет к уменьшению коэффициента распределения металла [14].

Важным фактором, влияющим на коэффициент распределения металла, является гидролиз катиона. Если металл образует продукты гидролиза, тогда аналогично (1.25) коэффициент распределения будет иметь вид [14]:

$$D = [MR_n]_{(o)} \left\{ [M^{n+}]_{(s)} + [M(OH)^{(n-1)+}]_{(s)} + [M(OH)_2^{(n-2)+}]_{(s)} + \dots \right\}^{-1}. \quad (1.28)$$

Выразив концентрации гидролизованых форм катиона металла через соответствующие константы устойчивости гидроксокомплексов

$$\beta_1 = [M(OH)^{(n-1)+}] \left( [M^{n+}] \cdot [OH^-] \right)^{-1} \text{ и т. д.,} \quad (1.29)$$

и сделав необходимые подстановки, получим:

$$D = [MR_n]_{(o)} \left( [M^{n+}]_{(s)} \left\{ 1 + \beta_1 [OH^-]_{(s)} + \beta_2 [OH^-]_{(s)}^2 + \dots \right\} \right)^{-1} \quad (1.30)$$

$$\text{Если } D^0 = [MR_n]_{(o)} [M^{n+}]_{(s)}^{-1}, \quad (1.31)$$

коэффициент распределения металла при наличии в водной фазе только свободного катиона металла, т.е. в отсутствие гидролиза, из уравнений (1.30) и (1.31) можно получить:

$$D = D^0 \left( 1 + \beta_1 [OH^-]_{(s)} + \beta_2 [OH^-]_{(s)}^2 + \dots \right)^{-1} = D^0 \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [OH^-]_{(s)}^i \right)^{-1} = D^0 \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{1}{[H^+]_{(s)}^i} \right)^{-1} \quad (1.32)$$

Таким образом, как и в случае ступенчатого комплекссообразования, гидролиз приводит к уменьшению коэффициента распределения металла. Поэтому при протекании реакций гидролиза наклон зависимости  $\lg D$  от  $pH$  не равен  $n$  (уравнение (1.12), а составляет меньшую величину.

Особенно заметного влияния гидролиза следует ожидать в случае экстракции металла небольшим объемом экстрагента из большого объема водной фазы, т.е. при концентрировании металла. Увеличение объема водной фазы приводит к уменьшению в ней концентрации реагента, а, значит, к усилению роли конкурирующих реакций гидролиза. По данным [14] влияние гидролиза можно уменьшить, если раствор металла привести в контакт с органическим реагентом при относительно низких значениях  $pH$ , а затем повышать  $pH$  до нужного значения.

Совершенно аналогичным является влияние комплекссообразования с посторонними комплексобразующими веществами, которые также снижают коэффициент распределения металла. Эти реакции приводят к смещению кривых экстракции в область более высоких  $pH$ , а при высоких значениях констант образования этих комплексов - к подавлению экстракции [14]. Следует иметь в виду, что "постороннее" комплексобразование может привести и к образованию разнолигандных комплексов и коэффициент распределения может увеличиться.

Большинство комплексных соединений металлов является моноядерными, поэтому их экстракция в области малых концентраций не зависит от концентрации металла. Однако при значительном увеличении концентрации металла коэффициент его распределения уменьшается. Последнее может быть связано с рядом причин: уменьшением равновесной концентрации реагента, предельной растворимостью образующегося комплексного соединения, приводящей к образованию насыщенного раствора экстракта, а также полимеризацией металла в водной фазе [14].

Влияет на коэффициент распределения металла и димеризация комплекса в органической фазе [15]. При этом, если  $D \gg 1$ , зависимость  $\lg D - pH$  (уравнение (1.12) остается без изменений. Однако, следует иметь в виду, что коэффициент распределения металла с увеличением его концентрации возрастает, что нельзя не учитывать при аналитических определениях, особенно в случаях, когда фактор извлечения металла является относительно невысоким. При  $R \geq 99$  влияние увеличения  $D$  при увеличении концентрации металла, вероятно, сказываться не будет.

Возможны и другие причины изменения коэффициента распределения с изменением концентрации металла. В случае экстракции ионных ассоциатов одним из наиболее важных факторов является диссоциация экстрагирующегося соединения в органической фазе (при использовании полярных растворителей). Это приводит к уменьшению коэффициента распределения с уменьшением концентрации металла [20 - 22]. Особенно большое влияние диссоциации комплекса на коэффициент распределения металла наблюдается при малых значениях  $D$  [15].

На эффективность экстракции комплексных соединений большое влияние оказывает состав водной фазы. Большие количества солей-электролитов, присутствующих в водном растворе, вызывают изменение диэлектрической проницаемости водной фазы, активности всех компонентов системы [2]. Такие изменения сказываются на константах, характеризующих экстракционное равновесие. Частным случаем такого влияния является высаливание экстрагирующихся соединений и экстракция заряженных форм комплексообразующего реагента в присутствии подходящих противоионов, находящихся в водной фазе. Кроме того, анион соли может связывать микроэлементы в неэкстрагирующийся комплекс. Например, экстракция Fe, Mn, V и Cr в виде



диэтилдитиокарбаматов хлороформом по данным [18] сильно зависит от природы буферных растворов, используемых для создания необходимого рН водной среды.

Некоторые анионы могут способствовать экстракции катионных комплексных соединений. При малых концентрациях комплексообразующего реагента может стать заметной экстракция элементов в виде простых или комплексных соединений с присутствующими в водном растворе анионами; из сильноокислых растворов заметно начинают извлекаться ацидокомплексы ( $HFeCl_4$ ,  $HInBr$  и др.) [2].

Наличие в водном растворе макрокомпонента может привести к со-экстракции отдельных микроэлементов. Некоторые соли каталитически ускоряют достижение равновесия экстракции (как, например, галогениды щелочных металлов при экстракции хрома) [23].

#### 1.2. Методы определения элементов в экстрактах после концентрирования

Среди методов определения элементов после их экстракционного концентрирования наибольший интерес представляют так называемые гибридные методы, т.е. методы, в которых органически слито разделение и определение; методы разделения и определения образуют не механическую смесь, а "новое химическое соединение" [7]. Экстракционное концентрирование можно сочетать с эмиссионным спектральным анализом, фото- или флуориметрией, полярографией, а также с атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопией.

Спектральное определение элементов в экстрактах удобно прежде всего тем, что позволяет определять одновременно большое число ионов, которые в нем содержатся. Экстракция позволяет удалить вещество-основу, что устраняет помехи, вызываемые им. Кроме того, упрощается аталонирование.

Экстракт пробы вводится в источник возбуждения двумя распространяемыми способами: методом сухого остатка (после выпаривания экстракта) или путем непосредственного введения жидкости в источник. Наименьший предел обнаружения достигается при реализации первого способа; для второго характерна большая точность и экспрессность [24]. При анализе методом сухого остатка экстракт предварительно упаривают на подходящем коллекторе (чаще всего графитовом порошке) непосредственно на поверхности электрода. Особенно широко используется метод сухого остатка при анализе в полном катоде, что позволяет значительно снизить предел обнаружения [25,26]. Хорошие результаты определения обеспечивает метод сухого остатка в плазменном источнике возбуждения [27], а также при определении в высокочастотном разряде в атмосфере инертного газа [28]. Высушенные порошки экстрактов содержат остатки органических веществ и продуктов их разложения, что влияет на процессы возбуждения, вследствие чего интенсивность излучения становится зависимой от содержания этих веществ. Поэтому экстракты необходимо тщательно озолять [20]. Наличие дополнительных операций упаривания и озоления является недостатком спектрального метода анализа экстрактов, ведущим к дополнительным ошибкам определения [29].

Лучшей воспроизводимостью характеризуется способ, при котором экстракт непосредственно вводится в плазму. Наибольшее распространение среди способов введения экстрактов в плазму получили методы нанесения жидкости на вращающийся диск и в виде аэрозоля. В методе вращающегося диска на характер возбуждения влияет природа органического растворителя [30]. Более широкое применение получило введение жидких проб в виде аэрозоля. Последнее особенно широко применяется в плазменных источниках [31,32], что позволяет достигнуть предела обнаружения  $10^{-6}\%$ . Особенно перспективно использова-

ние высокочастотного плазменного факела, позволяющее достичь точности 1 - 2 отн. % [33].

Спектрофотометрия в ультрафиолетовой или видимой области спектра применима практически для определения любого химического элемента в экстракте. Эти методы очень просты, доступны в смысле аппаратурного или реактивного оформления. Однако нужно иметь в виду, что фотометрия и флуориметрия пригодны только для одноэлементного определения [2]. Поэтому фото- и флуориметрическое определение в экстрактах удобно только тогда, когда экстракция является избирательной. Специфических реагентов практически неизвестно, есть более или менее селективные [34]. Поэтому для осуществления избирательной экстракции необходимо подбирать такие объекты для анализа, которые по своему составу способны обеспечить избирательную экстракцию. Это ограничивает использование фотометрических и флуориметрических методов.

Возможно и одновременное фотометрическое определение в экстрактах нескольких элементов, если полосы поглощения соответствующих комплексов не перекрываются. Примером может служить определение циркония ( $\lambda_{max} = 275 \text{ nm}$ ) и титана ( $\lambda_{max} = 355 \text{ nm}$ ) после экстракции их бензоилфенилгидроксиаминатов в хлороформе [14]. В некоторых случаях возможно определение нескольких элементов и при наложении полос поглощения, используя аддитивность оптической плотности, измеренной при различных длинах волн. В качестве примера можно привести экстракцию хлороформом оксихинолинов железа и алюминия [35].

Возможно также суммарное определение элементов в экстракте после их группового концентрирования [36].

Путем изменения условий экстрагирования можно проводить последовательное экстракционно-фотометрическое определение нескольких



элементов, однако такие схемы анализа часто не отличаются простотой и требуют большого труда [2].

Одновременно с окрашенными соединениями в экстракт в большинстве случаев переходит и избыток реагента. Если реагент не окрашен, или полосы поглощения реагента и комплекса не перекрываются, тогда реагент помех определению элемента не оказывает. В противном случае необходимо удаление избыточного реагента, что усложнит работу [14].

Отмеченные ограничения характерны и для флуориметрического определения веществ в экстракте. Флуориметрический анализ отличается большей на 1 - 2 порядка чувствительностью [37], однако является более сложным в аппаратурном оформлении и работе и используется относительно реже.

Сочетание экстракции и полярографии получило распространение благодаря универсальности, простоте, непродолжительности анализа и возможности одновременного определения групп элементов. Непосредственное полярографирование экстрактов создает и некоторые другие преимущества. Так, использование неводных растворителей расширяет область потенциалов, в которой можно проводить исследования, значительно раздвигает  $E_{1/2}$  восстановления ионов, связанных в комплексные соединения [38]. Так как в большинстве случаев экстракты неэлектропроводны, их разбавляют растворами электролитов, чаще всего метанольными или этанольными растворами солей щелочных металлов и аммония [39]. Природа и свойства органического растворителя оказывают сильное влияние на высоту полярографических волн [40], а, следовательно, и на нижний предел определения. В общем, высота волн повышается с уменьшением вязкости растворителя, что обусловлено увеличением диффузии. Кроме того в зависимости от природы органического растворителя изменяется способностью

сольватировать частицы деполаризатора, что также оказывает влияние на величину  $I_{np}$ . [35].

Чувствительность полярграфического определения в экстракте зависит также и от природы ионизирующего растворителя [40].

Полярграфирование позволяет определять одновременно несколько металлов в экстракте [41], благодаря чему возможности экстракционно-полярграфических методов шире, чем экстракционно-фотометрических.

Полярграфирование проводят различными способами. Применение таких вариантов, как осциллографическая и перемынотоксовая полярграфия, использование каталитических токов водорода, значительно повышают возможности экстракционно-полярграфического метода. Наконец, нельзя не указать на сочетание экстракционного концентрирования с амальгамной полярграфией с накоплением. При этом осуществляется двойное концентрирование - экстракционное и электрохимическое. Преимуществом такого метода является очень высокая чувствительность определения, позволяющая, минуя минерализацию, определять микроэлементы на уровне  $10^{-9} - 10^{-10}$  М.

Одним из наиболее удобных методов определения элементов в экстрактах является атомно-абсорбционная или <sup>не</sup>-флуоресцентная спектроскопия. При этом применяются как <sup>не</sup>пламенные, так и, особенно, пламенные источники атомизации экстрактов.

Использование экстрактов в непламенной атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет не только повысить чувствительность определения вследствие предварительного концентрирования, но и селективность определения вследствие отделения от элементов, являющихся источниками неселективных помех [43, 44].

В качестве электротермических атомизаторов при анализе растворов используются электрически накаливаемые поверхности (угольные

стерни, лодочки, диски, ренийные или вольфрамовые нити, танталовые лодочки), помещенные в атмосферу аргона. Более эффективны для этих целей электротермические атомизаторы закрытого типа - трубчатые графитовые печи (графитовые кюветы) [45]. Использование печи Массмана и графитовой кюветы Льюиса позволяет достичь предела обнаружения  $10^{-11}$  -  $10^{-13}$  г [46, 47]. Используется также атомизатор комбинированного типа открытая печь - пламя. Пределы обнаружения элементов при использовании атомизаторов этого типа несколько выше, чем для графитовой печи. Однако возможность дозирования больших объемов анализируемого экстракта, обеспечивающей большую точность, простота конструкции и значительно меньшая стоимость дают атомизатору печь-пламя очевидные преимущества перед кюветами [48].

При электротермической атомизации величина атомного поглощения зависит от природы экстрагируемого соединения и природы растворителя. Чаще всего поглощение уменьшается при использовании галогенсодержащих реагентов и растворителей [49, 50]. Это может быть объяснено образованием легколетучих галогенидных соединений металлов, которые уносятся потоком инертного газа еще на стадии озоления. Однако, известны и примеры обратного порядка [51].

Наконец, необходимо отметить влияние термических условий и атмосферы на поведение комплексных соединений при атомизации их экстрактов. Как показано в работах [2, 49], высота пика атомной абсорбции зависит от временного и температурного режима атомизации. Необходимо также учитывать неселективное поглощение, которое можно снизить выбором соответствующей температуры обжига.

Наиболее распространенным методом атомизации экстракта до сих пор остается пламенный, характеризующийся большой точностью и экспрессностью. Введение органических растворителей непосредственно в пламя в большинстве случаев приводит к понижению предела обна-

ружения атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного определений. При этом влияние в чувствительности значительный и в отдельных случаях достигает порядка [47]. При введении органических растворителей в пламя меняется его температура и размер. Чаще всего органические растворители хорошо горят, поэтому введение в пламя дополнительного источника горючего приводит к увеличению общего размера пламени и его внутренних зон и повышению температуры вплоть до 2000°C [52]. Другими причинами увеличения атомного поглощения при введении экстракта в пламя является изменение скорости распыления. Увеличение последней обусловлено меньшей вязкостью органических растворителей по сравнению с водой [20]. На процессы в пламени большое влияние оказывает поверхностное натяжение растворов. Так, с изменением поверхностного натяжения пропорционально изменяется размер капель аэрозоля и степень дисперсности раствора в пламени. Естественно, скорость испарения меньших капель больше, поэтому применение растворителей с малым поверхностным натяжением также приводит к увеличению чувствительности определения элементов [20]. Таким образом, выбор растворителя в пламенном атомно-абсорбционном методе имеет еще большее значение, чем в непламенном варианте.

Органический растворитель должен не только обеспечить хорошую экстракцию определяемого элемента, но и быть, по-возможности, горючим и обеспечивать пламя. Необходимо также учитывать вязкость, поверхностное натяжение и температуру кипения органического растворителя. При сгорании он не должен давать токсичных продуктов и характеризоваться собственным поглощением в пламени [53]. Кроме того используемый при экстракционном концентрировании органический растворитель должен иметь незначительную растворимость в воде.

На предел обнаружения элемента в экстракте влияет и способ



введении экстракта в пламя. Увеличение чувствительности на порядок достигается полным использованием распыленного раствора [53]. Последнее может быть реализовано различными приемами: анализом с предварительным удалением растворителя; использованием пламени пары органического растворителя - окислитель; анализом с частичным удалением органического растворителя.

Предложен также инжекционный метод [55], при котором в пламя вводят небольшие ( $< 200$  мкл) объемы раствора и измеряют появляющийся при этом пик абсорбции. По сравнению с методом непрерывного введения пробы в пламя инжекционный метод обеспечивает примерно семикратный выигрыш в абсолютном пределе обнаружения.

Дальнейший прогресс экстракционно-атомно-абсорбционного метода определения как с электротермической, так и пламенной атомизацией связан с поиском более эффективных экстрагентов и совершенствованием способов атомизации [20, 45].

### 1.3. Важнейшие реагенты, применяемые для экстракционного концентрирования элементов

Одним из первых экстракционных реагентов, успешно использованных для группового концентрирования элементов, был дитизон, впервые примененный для этой цели Г. Биссером [56, 57]. Дитизоном экстрагируются лишь те элементы, которые образуют сульфиды, т.е.  $Cd, Co, Ni, Pd, Zn, Hg, Tl, Pb, Bi, Ag, Au, Cu, Sn$  [20]. В зависимости от задачи анализа дитизон используется как для избирательного, так и группового извлечения. Если определение элемента проводят фотометрически по окраске дитизоната, тогда необходимо избирательное извлечение, что достигается регулированием pH и использованием маскирующих веществ. В этом отношении дитизон представляет интерес для концентрирования и определения  $Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Tl^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$ .

$\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ . Сведения об определении индивидуальных веществ с одновременным экстракционным концентрированием дитизоном приведены в монографии Г.Иванова [55].

Наиболее широко экстракция дитизоном используется для группового концентрирования элементов. При этом фотометрия используется для суммарного определения, например, в воде —  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Zn}$  [59], а также для индивидуального определения  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  в щелочах [60],  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Zn}$  в смеси [61], и  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  в природных водах [62, 63].

Большое распространение приобрело использование дитизона в спектральном анализе. А.К.Бабко, А.Т.Пилипенко и Л.Н.Дубовенко одними из первых применили реагент для группового концентрирования при спектральном определении  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$  [64]. В дальнейшем дитизон использовался для спектрального анализа различных объектов: химических реактивов, металлов, почв, растений, природных вод. Сведения об использовании экстракции дитизоном приведены в работах [4, 20, 24, 58, 65 — 68].

Экстракционное концентрирование посредством дитизона применяют и в полярнографическом анализе. Дитизонаты металлов сначала экстрагируют, затем рекстрагируют концентрированными кислотами и полярографируют водные концентраты. Таким образом определяли  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Pb}$  в минеральной воде [69],  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$  в природной воде [70],  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  [71] и  $\text{Pb}$  [72],  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  [73] в почвах и растениях,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Pb}$  в стекле [74]. Описан также прямой метод определения серебра в неводном растворе после экстракции его дитизоната хлороформом.

Экстракционное концентрирование дитизоном использовано и в атомно-абсорбционной спектрометрии, например, при определении  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$  [76],  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  [77],  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ag}$  [78],  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  [79] в воде и биологических тканях [78], серебра

в снеге [60], кадмия в цирконии [61]. Однако использование дитизона в атомно-абсорбционной спектроскопии широкого применения не нашло. Лучшими растворителями для дитизона и дитизонатов металлов признаны хлороформ и четыреххлористый углерод [58]. Эти растворители негорючи, поэтому для пламенного атомно-абсорбционного определения металлов дитизонаты разлагают реакцией и в пламя вводят водные растворы [76,78,81], что приводит к дополнительной ошибке. Экстракты можно разбавлять горючим растворителем, например, керосином [24], однако это приводит к снижению чувствительности определения, тем более, что коэффициенты концентрирования дитизонатов металлов не превышают 10 [77,79,80,82].

Проведено также исследование других растворителей для экстракции дитизонатов, в частности, предложено использовать этилирионаты [62], однако применения в аналитической практике они не нашли.

Одним из самых универсальных реагентов для извлечения микропримесей является 8-оксихинолин. Он хорошо экстрагирует элементы, образующие гидроксо- и амминные комплексы, т.е.  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{T}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Hg}$  и др., всего более чем 50 элементов [63].

Зависимость экстракции от  $\text{pH}$  для различных элементов не одинакова и, регулируя  $\text{pH}$ , можно осуществить разделение металлов. Это использовано для экстракции оксихинолинов марганца [64], железа [65], титана [66], молибдена [67] и др. элементов [68]. Совместное определение  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$  и др. элементов в виде оксихинолинов, основанное на различии в полосах поглощения комплексов в инфракрасной области спектра [69].

Подбирать условия для избирательной экстракции оксихинолинов металлов довольно сложно, поэтому большее применение нашло групповое концентрирование. Авторы [90] концентрировали  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$

при спектрофотометрическом определении их в щелочах. Н.М.Кузьмин [91] использовал 8-оксихинолин для концентрирования комплексов Al, Co, Fe, Pb, Ga, Mn, Ni, Sn и Zn в хлороформ при их спектральном определении в иодистоводородной кислоте. Экстракция хлороформом соединений Al, Sn, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, V с реактивом использована при их спектральном определении в особо чистых щелочах [92], Sn, Fe, Mn, Pb в нитрате кальция [93], Al, Co, Sn, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn, V в природных водах [97], Hf, Th, Ti, Zr [98] - в биологических объектах. Экстракция оксихинолинов в смесь четыреххлористого углерода и изоамилового спирта предложена при спектральном определении Al, Co, Sn, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Zn в оксиде кальция [94], а также Ag, Al, Bi, Co, Sn, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn в пентоксиде дифосфора [95] и хлориде кальция [96].

Экстракционное концентрирование при помощи 8-оксихинолина использовано и при атомно-абсорбционном определении элементов: экстракция в метилизобутилкетон при определении Sn, Fe, Mo, Mn, Zn в хлориде серебра, [99], Ca, Mg, Fe, Ni в солях алюминия [100], экстракция в хлороформ U, Sn, Ni, Co, Mn, Fe при анализе морской воды [101].

Как и для дитизонатов, при экстракции оксихинолинов металлов достигаются также невысокие коэффициенты концентрирования металлов, не превышающие 10 [47, 64, 91, 95, 96, 99, 101]. Описано также 50-кратное концентрирование 8-оксихинолином в хлороформе, однако это возможно только при незначительном факторе извлечения элементов [102].

Коэффициенты распределения металлов между органическим растворителем и водной фазой при экстракции оксихинолином невысокие и близкие 100 для Zn [103], Ti [104], Fe [105], Mn [106], 300 для Co [107], 10 для Sn [108]. Если принять  $D = 100$ , то согласно урав-



нению (1.8) фактор извлечения металла при  $V_{(a)}:V_{(co)} = 10$  будет составлять не более 91%. Таким образом даже при 10-кратном концентрировании экстракция металлов будет далеко не полной. Фактически она еще меньше расчетной и, например, для Mn составляет лишь 66% [84], что обуславливает недостаточную воспроизводимость анализа.

В качестве реагентов для экстракционного концентрирования элементов описаны также производные 8-оксихинолина. Так, 5-5-алкил-8-оксихинолин [108] предложен для концентрирования щелочноземельных металлов, дихлор-8-оксихинолин - для определения Zr [109], Al, Fe и некоторых редких элементов [110], а 2-метил-8-оксихинолин использован при определении Al, Cr, Si, Fe, Mn, Mo, Ni [102]. Однако заметными преимуществами перед 8-оксихинолином эти реагенты не обладают и широкого применения в анализе не нашли.

Несколько меньшее распространение, по сравнению с дитизоном и 8-оксихинолином получил купферон. Он применен для экстракционного концентрирования при полярографическом определении Fe и Si в золе растений после извлечения купферонатов в хлороформ с последующей реэкстракцией кислотой [111]. Купферон применяют при спектральном определении ряда металлов в галогенидах щелочных металлов (совместно с диэтилдитиокарбаматом натрия) [112], Fe, Si, Ti, Co, S и в хлориде марганца особой чистоты [113], Fe, Si, Ti, V, Zr в донных отложениях и природных водах [114, 115]. Купферон использован также для экстракционно-атомно-абсорбционного определения ванадия [116], железа и меди в воде [117]. Однако коэффициент концентрирования элементов купфероном обычно ниже, чем при использовании дитизона или 8-оксихинолина.

В качестве реагентов для экстракционного концентрирования металлов изучены пиридиновые азосоединения. Так, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) использован для атомно-абсорбционного определения в

воде Fe, Cu, Zn, Co и Ni после экстракции их комплексов в метилизобутилкетон [118]. Однако коэффициент концентрирования при этом также невысокий. А.Коммареи, Я.Гавал, и Л.Зоммер [119] исследовали экстракцию Co, Ni, Cu, Cd и Zn различными гетероциклическими азосоединениями: 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, 2-(2-пиридилазо)-1-нафтолом, 2-(2-бензтриазолазо)-1-нафтолом, 2-(2-хинолилазо)-1-нафтолом, 1-(2-тиазолазо)-2-нафтолом, 2-(2-тиазолазо)-4-метоксифенолом и 2-(2-тиазолазо)-4-метилфенолом с использованием различных растворителей. Отмечено, что лучшей системой является 1-ПАИ с растворителем метилизобутилкетон или бутилацетатом. При этом коэффициенты распределения достигают максимальных значений, равных 50 (Co), 100 (Cu, Ni), 400 (Zn) и 800 (Cd), что может обеспечить не более, чем 10-кратный коэффициент концентрирования металлов [120].

Относительно невысокими коэффициентами распределения характеризуется экстракция металлов посредством N-циннамоилфенилгидросиламина [121], что также не позволяет достичь более чем 10-кратного концентрирования металлов. Этот реагент был предложен для экстракционно-атомно-абсорбционного определения Pb, Cd, Cu, Zn, Co и Ni в природных водах [49]. Такой же коэффициент концентрирования достигается и при использовании 2-нафталвисмута, который рекомендован как реагент для группового экстракционного концентрирования некоторых тяжелых металлов [122].

В качестве реагентов для группового экстракционного концентрирования металлов нашли также применение ацилпиразолон, предложенные В.Еисеном [123]. В настоящее время из ацилпиразолонов в аналитических методах находит применение, в основном, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП), предложенный Д.А.Золотовым с сотр. [124 - 126]. ФМБП использован для экстракции в <sup>м</sup> смесь хлороформа или четыреххлористого углерода со спиртами комплексов металлов при спект-

рациональном определении Bi, Fe, Ca, Co, Mo, Si, Ni, Pb, Ga в хлориде мышьяка [96], Bi, Ca, Co, Si, Fe, Ni - в пентаоксиде дифосфора [95] и при анализе других объектов. Использование ацилпиразолонов посвящена монография [127]. Коэффициент абсолютного концентрирования металлов ОПЗ не превышает [10], хотя коэффициенты распределения достигают величин порядка 1000 [127].

По данным литературы [наибольшее распространение в качестве реагентов для экстракционного концентрирования микроэлементов приобрели дитиокарбаматы. Дитиокарбаматы образуют комплексы с элементами, ионы которых имеют частично заполненные d-орбитали, или заполненные d-орбитали и низкий положительный заряд, или (18+2) электронную конфигурацию [128]. Это, главным образом, ионы элементов, образующих малорастворимые сульфиды (группы сероводорода и сульфида аммония). Дитиокарбаматы не являются избирательными реагентами. Так, например, при pH = 4 - 5 с дитиокарбаматами взаимодействуют Si (II), Ag(I), Al(I,III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III), V(IV, V), Nb(V), Cr(III), Mo(V, VI), W(VI), Se(II, IV), Sn(II, IV), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Pd(II), Rh(III), Pt(II, IV), Os(VI, VII), Ir(III), U(VI) [129].

Для экстракции металлов используются, главным образом, дитиокарбаматы, являющиеся производными вторичных аминов. Сведения об использовании дитиокарбаматов для концентрирования следов элементов экстракцией приведены в книгах [2, 14, 20, 129], обзорах [24, 45, 53, 130]. Реагенты характеризуются малой избирательностью, однако варьирование pH раствора позволяет несколько повысить избирательность реагентов. Например, в смеси 10 - 12 н. HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> количественно реагирует с 3-фенил-5(фурил-2)-пиразоли-1-дитиокарбаматом натрия только рений [131], а из 5М NaOH хлороформными растворами диэтилдитиокарбамовой кислоты экстрагируется только Ag<sup>+</sup>.

$\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{+}$  [132]. Более значительное повышение избирательности дитиокарбаматов достигается применением маскирующих веществ. Так, например, при  $\text{pH}=9$  в присутствии цианидов или тиомочевинным этиловым эфиром гексаметилендитиокарбамовой кислоты экстрагируется только золото [133]. Для повышения избирательности используется также рекстракция из органической фазы, основанная на различной устойчивости комплексов дитиокарбаматов и кислотам [129].

С другой стороны, низкая избирательность экстракции дитиокарбаматных комплексов металлов позволяет применять их для группового извлечения элементов. Для этой цели преимущественно используется диэтилдитиокарбамат натрия, который рекомендован для группового концентрирования  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ , в четыреххлористый углерод, хлороформ и его смесь с изоамиловым спиртом, в бензол, ксилол, изобутиловый спирт и метилизобутилдикетон. Сведения об анализе различных объектов посредством этого реагента приведены в [2, 14, 20, 24, 45, 53, 129, 130]. Дитиокарбаматы металлов в кислых растворах неустойчивы, однако повышенной устойчивостью в таких средах обладают соли циклических дитиокарбаматов - пирролидиндитиокарбамат аммония, гексаметилендитиокарбамат натрия и др. [129]. В связи с этим пирролидиндитиокарбамат аммония приобрел в последнее время наибольшее использование в анализе. Для экстракции пирролидиндитиокарбаматов металлов чаще всего применяют метилизобутилдикетон и реже другие растворители - четыреххлористый углерод, хлороформ, бутилацетат. Реагент широко применяют при концентрировании  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$  из морской воды [134], воды озер и рек [76, 135, 136], а также при анализе других объектов [137 - 139].

Вместо пирролидиндитиокарбамата с успехом можно использовать



гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония [140,141] и этиловый эфир гексаметилендитиокарбамовой кислоты [142], либо тетраметилдитиокарбамат аммония [143]. Эти реагенты более доступны и не уступают пирролидиндитиокарбамату по экстракционным свойствам.

Для увеличения числа экстрагируемых ионов используют смесь реагентов. Так, например, смесь пирролидиндитиокарбамата аммония и диэтилдитиокарбамата диэтиламмония позволяет экстракцией в метилизобутилкетон из растворов с  $\text{pH} \sim 5$  одновременно концентрировать в 10 раз  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [144].

Среди рассмотренных ниже реагентов дитиокарбаматы позволяют достичь наивысшего коэффициента концентрирования металлов. Экстракция возможна при соотношении объемов водной и органической фаз равном 33 [145,146] или 37 [134,147]. Описаны также [148,149] условия 50-кратного концентрирования тяжелых металлов экстракцией их дитиокарбаматных комплексов. А авторы [150] экстрагировали пирролидиндитиокарбаматы  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$  в диизобутилкетон даже при соотношении объемов водной и органической фаз 500:5.

Коэффициенты распределения дитиокарбаматов металлов в большинстве случаев не превышают 600 ( $\text{Co}$ ,  $\text{Cu} \sim 600$ ,  $\text{Fe} \sim 300$ ,  $\text{Ni} \sim 350$ ,  $\text{Pb} \sim 500$ ,  $\text{Zn} \sim 100$ ) [134] или 1000 ( $\text{Cu} \sim 1000$ ,  $\text{Al} \sim 600$ ,  $\text{Hg} \sim 400$ ,  $\text{Pb} \sim 600$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni} \sim 100$ ,  $\text{Ag} \sim 28$ ) [129]. Если принять  $D = 1000$ , то при  $V_{(B)} : V_{(O)} = 37$ , теоретически рассчитанный фактор извлечения металлов согласно уравнения (1.8) не будет превышать 96%; при условии  $V_{(B)} : V_{(O)} = 100$  концентрируемые металлы будут экстрагироваться на  $\leq 90\%$ . По данным [144] при использовании смеси диэтилдитиокарбамата диэтиламмония и пирролидиндитиокарбамата аммония коэффициенты распределения  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Pb}$  между водой и метилизобутилкетон имеют значения 1800 - 5000. Это маловероятно, ибо даже при 15 - 20-кратном концентрировании  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$ ,

Ni<sup>2+</sup> экстрагируется на 90 - 100%, а Си - на 80 - 90% [151].

Меньшее распространение для экстракционного концентрирования приобрели другие серосодержащие реагенты. Отметим *о*-изопропил-*N*-метилтиокарбамат [152], *о*-изопропил-*N*-этилтиокарбамат и *N,N*-дифенилтиомочевину [153], позволяющих в 10 раз концентрировать серебро экстракцией в хлороформ. *N,N*-Дифенилмочевина, а также гексаметиленфенилмочевина предложены для экстракционного концентрирования серебра и платиновых металлов [2,9,154]. В качестве реагентов для селективного извлечения золота, серебра, палладия и ртути рекомендованы органические сульфиды, позволяющие достичь 30-кратного концентрирования металлов в бензол [155,156]. Для концентрирования серебра используется трифенилфосфин, позволяющий экстрагировать серебро в бензол с коэффициентом распределения 100 [157]. При определении никеля для концентрирования применяют диметилдиоксим; экстракцией диметилдиоксима никеля в хлороформ производится 20-кратное обогащение элемента [158]. 2-Оксибензоилгидразон пиридин-2-карбальдегид предложен в качестве селективного реагента для экстракции железа (II). Количественная экстракция железа (II) в хлороформ возможна до соотношения объемов водной и органической фаз 20:1 [159].

В качестве реагентов для экстракционного концентрирования микроэлементов изучены [160,161] высокомолекулярные амины, обеспечивающие 10-кратное концентрирование металлов. Амины в виде солей поставляют катионную часть экстрагируемых соединений, поэтому извлекаемые металлы должны находиться в форме анионов, желательнее в виде ацетатных комплексов. По этому же типу экстрагируют металлы и соли четвертичных аммонийных оснований и основных красителей, позволяющие в некоторых случаях достичь достаточно высокой степени концентрирования. Например, прикватом (хлорид триэтилметиламмония) достигается 20- [162], а аликватом 336 (нитрат трикаприлметил-

аммония) - 50-кратное [163] концентрирование кадмия из природных вод. При экстракции основным красителем - катионным синим К возможно 35 - 100-кратное концентрирование ртути, индия, цинка и сурьмы [164].

В заключение следует остановиться еще на одном перспективном классе реагентов, начинающих находить применение для концентрирования элементов - алифатических монокарбоновых кислотах. Так, С.Б.Креймер с соотр. [165] смесь жирных кислот в хлороформе экстрагировали Bi, Sn, Fe, Pb, S и Z и перед спектральным определением их в кобальте и никеле. Экстракционное концентрирование жирными кислотами фракции C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> без разбавителя использовано при спектральном определении Ag, Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Pb, Zn, Ti и S в особо чистых солях щелочных металлов [166]. В дальнейшем как экстракционные реагенты исследовались индивидуальные монокарбоновые кислоты. И.В.Пятницкий, И.С.Пилипчик и В.И.Симошенко [167] показали возможность использования энантовой кислоты для группового экстракционного концентрирования Ni, Co, Cu, Cd и Zn. Экстракция элементов в виде комплексов с бензоилимидразином и энантовой кислотой в хлороформе позволяет их концентрировать в 20 раз. Для экстракционного концентрирования титана с одновременным отделением от железа (III) можно применять каприловую кислоту [168]. Посредством высокомолекулярной пеларгоновой кислоты железо, медь [169], свинец и цинк [170] концентрируют соответственно в 25 и 100 раз. Последнее представляется сомнительным, т.к. из данных [170] следует, что при pH = 4,6, оптимальном для концентрирования цинка,  $\lg D$  не превышает 3, то есть при  $V_{(B)} : V_{(O)} = 100$  не может быть обеспечен  $R > 90\%$ . Описано также 50-кратное групповое концентрирование Fe, Cu, Zn, Cd и Pb пеларгоновой кислотой в декане в присутствии бензиламина [171]. Авторами [172] показана возмож-

ность 50-кратного концентрирования ртути высшими жирными кислотами ( $C \geq 17$ ) в расплав.

С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле карбоновой кислоты увеличивается ее экстракционная способность и растут коэффициенты распределения экстрагируемых ими металлов [173, 174]. Учитывая достаточно высокие значения фактора концентрирования, высшие карбоновые кислоты следует признать как перспективный класс реагентов для эффективного экстракционного концентрирования ионов металлов.

#### 1.4. Закономерности экстракции металлов монокарбоновыми кислотами

Прежде всего рассмотрим закономерности распределения монокарбоновых кислот между водой и органическим растворителем. Установлено, что в неполярных органических растворителях карбоновые кислоты находятся в виде циклических димеров [175, 176], благодаря образованию межмолекулярных водородных связей. Равновесие димеризации карбоновой кислоты описывается уравнением:



Однако в водной фазе, как это общепринято, молекулы карбоновых кислот находятся в виде мономеров. Если пренебречь гидратацией молекул кислот в органической фазе, их распределение между двумя несмешивающимися фазами (воды и органического растворителя) при постоянной ионной силе характеризуется [177] равновесиями, описываемыми уравнениями (1.18) и (1.34):

$$K_d = [(HR)_2]_{(o)} \cdot [HR]_{(o)}^2, \quad (1.34)$$

где  $K_d$  — константа димеризации реагента в неводном растворителе. Если принять, что в малополярных органических растворителях ионизация карбоновых кислот отсутствует, тогда общая концентрация



кислоты в органическом растворителе равна

$$C_{HR(o)} = [HR]_{(o)} + 2[(HR)_2]_{(o)}, \quad (1.35)$$

а в водном растворе с учетом ионизации

$$C_{HR(b)} = [HR]_{(b)} + [R^-]_{(b)}. \quad (1.36)$$

Коэффициент распределения монокарбоновой кислоты будет иметь вид:

$$D_{HR} = C_{HR(o)} \cdot C_{HR(b)}^{-1} = \{[HR]_{(o)} + 2[(HR)_2]_{(o)}\} \{[HR]_{(b)} + [R^-]\}^{-1} \quad (1.37)$$

Если в водной фазе находить концентрации лишь неионизированных молекул кислоты, тогда отношение общей концентрации карбоновой кислоты в органической фазе к концентрации неионизированных молекул в водной фазе, так называемый "условный" коэффициент распределения, будет иметь вид [177, 178]:

$$D'_{HR} = C_{HR(o)} \cdot [HR]_{(b)}^{-1} = \{[HR]_{(o)} + 2[(HR)_2]_{(o)}\} \cdot [HR]_{(b)}^{-1} = K_{D,HR} + 2K_d \cdot K_{D,HR}^2 [HR]_{(b)}, \quad (1.38)$$

где  $K_{D,HR}$  — константа распределения мономерных молекул кислоты. Линейная зависимость  $D'_{HR}$  от  $[HR]_{(b)}$  (1.38) позволяет экспериментально определить константу распределения, экстраполируя  $D'_{HR}$  к  $[HR]_{(b)} = 0$ , и рассчитать константу димеризации карбоновой кислоты из угла наклона прямой.

С учетом гидратации молекул карбоновой кислоты в органической фазе распределение кислот характеризуется более сложной зависимостью [179]:

$$D' = K_{D,h} + K_h \cdot K_{D,h} + K_d \cdot K_h^2 [HR]_{(b)}, \quad (1.39)$$

где  $K_{D,h}$  — константа распределения гидрата мономера кислоты;  
 $K_h$  — константа гидратации мономера в органической фазе;  
 $K_d$  — константа димеризации негидратированных молекул кислоты

Увеличение концентрации карбоновой кислоты в органической фазе сопровождается возрастанием в ней содержания воды [177], что благоприятствует гидратации реагента. По данным [180] в органи-

ческой фазе возможно образование не только гидрата мономера карбоновой кислоты, но и дигидратов мономеров, а также моно-, ди- и тетрагидратов димеров. Однако, как установлено в работе [181], степень гидратации низших карбоновых кислот в апротонных неполярных растворителях очень малая. Так, например, для каприновой кислоты в толуоле и ксилоле она составляет 0,01 - 0,04, а для хлороформа вообще отсутствует. Эти результаты согласуются и с данными [177], согласно которым растворимость воды в растворах каприловой кислоты в декане очень мала. Так, в 1М растворе растворимость воды не превышает 0,025М. Следует также отметить, что экспериментального материала о влиянии гидратации на распределение карбоновых кислот накоплено пока недостаточно, поэтому для количественного описания процесса экстракции, как правило, используется уравнение (1.38). Это уравнение, как отмечается во многих работах [17, 176 - 178], хорошо описывает распределение в области малых и умеренных концентраций распределяемого вещества. Отклонения от этой зависимости усиливаются с увеличением длины углеводородного радикала монокарбоновой кислоты [176].

По мнению [177] причинами отклонения является изменение химического состава равновесных фаз вследствие увеличения их взаимной растворимости. Высказано также предположение об ассоциации молекул [177] и анионов [176] монокарбоновых кислот в водной фазе. Эти процессы происходят при высоких концентрациях распределяемого вещества.

Константы димеризации монокарбоновых кислот в неполярных органических растворителях имеют значения порядка  $10^3 - 10^5$  [176, 178, 182 - 186], а по данным [177, 187] кислоты фракции  $C_7 - C_9$  в неполярных растворителях димеризованы полностью.

В работах [186 - 192] показано, что в хлороформе димеризация

монокарбоновых кислот уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле кислоты: пропионовая кислота димеризована полностью, для масляной  $K_d = 23,9$ , валериановой - 21,4, капроновой - 8,8, а энантовая кислота находится в растворе в мономерном состоянии. Одновременно в том же ряду увеличиваются константы распределения кислот между водой и хлороформом. По мнению [193] уменьшение констант димеризации в ряду монокарбоновых кислот обусловлено наличием в неочищенном хлороформе примеси этанола, в присутствии которого молекулы кислот не ассоциируются.

Распределение карбоновых кислот зависит от природы органического растворителя. Отмечено [185], что для инертных растворителей, необразующих водородных связей, таких, как четыреххлористый углерод, бензол, толуол и др., наблюдается относительно низкие константы распределения кислот. Для хлороформа эти значения уже выше, а наиболее высокие константы распределения кислот имеют место для растворителей, характеризующихся ярко выраженными электронодонорными свойствами - эфиров и спиртов, образующих наиболее прочные межмолекулярные водородные связи с реагентами. Исследователи химического взаимодействия карбоновых кислот с этими растворителями они экстрагируются с высокими коэффициентами распределения и в мономерной форме. Таким образом, активные растворители способствуют разрушению межмолекулярных агрегатов карбоновых кислот с образованием мономерных сольватов с растворителем. Связь протона здесь более прочна, чем в димерах кислот. В химически неактивных растворителях с низкими диэлектрическими постоянными карбоновые кислоты образуют циклические димерные агрегаты.

Если карбоновая кислота и экстрагирующийся комплекс металла в органической фазе не ассоциированы, тогда экстракция может быть описана уравнением (1.9). Зависимость логарифмов коэффициентов

распределения от  $pH$  при постоянной концентрации реагента и от концентрации реагента при постоянном  $pH$  выражается в этом случае прямыми линиями (уравнение 1.12). В случае димеризации карбоновой кислоты в органическом растворителе и сольватации карбоксилата молекулами кислоты уравнение экстракции примет вид [194]:

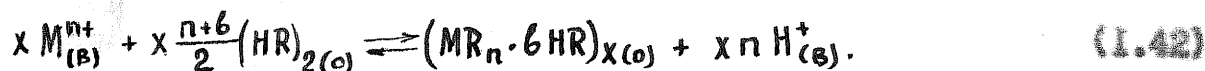


преобразование которого дает:

$$\lg D = \lg K_{ex} + \frac{n+b}{2} \lg [(HR)_2]_{(O)} + n pH. \quad (1.41)$$

Из уравнения (1.41) видно, что и в этом случае при постоянной концентрации карбоновой кислоты и металла зависимость  $\lg D$  —  $pH$  также линейная с наклоном, равным заряду катиона металла. Изменение концентрации металла не влияет на распределение комплекса, а увеличение концентрации карбоновой кислоты ведет к увеличению коэффициента распределения металла.

В органической фазе часто ассоциируют и молекулы комплексов металлов с карбоновыми кислотами [195]. С учетом димеризации комплексов в органической фазе уравнение экстракции металла примет вид:



Преобразование этого уравнения [196] дает:

$$\lg C_{M_{(O)}^{n+}} = x (\lg C_{M_{(B)}^{n+}} + \lg \gamma_{M_{(B)}^{n+}} - n \lg [H^+]_{(B)}) + \lg K_{ex} + x \frac{n+b}{2} \lg [(HR)_2]_{(O)} + \lg x, \quad (1.43)$$

где  $C_{M_{(O)}^{n+}}$  и  $C_{M_{(B)}^{n+}}$  — общие аналитические концентрации металла в органической и водной фазах,

$\gamma_{M_{(B)}^{n+}}$  — коэффициент побочных реакций, учитывающий комплекссообразование металла в водной фазе,

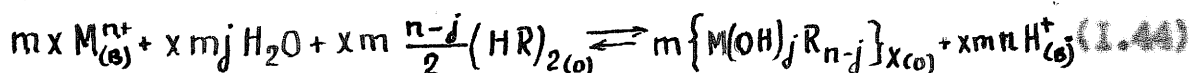
$x$  — степень полимеризации комплекса (мономер, димер, тример и т.д.).

Если экстракция металла проводить при постоянной концентрации кар-



боновой кислоты и pH, зависимость  $\lg C_{M^{n+}_{(o)}}$  от  $\lg C_{M^{n+}_{(s)}}$  становится линейной и позволяет по наклону определить степень полимеризации комплекса в органической фазе. Если при постоянной  $C_{HR(o)}$  и pH  $\lg C_{M^{n+}_{(o)}}$  зависит от  $\lg C_{M^{n+}_{(s)}}$ , т.е. имеет место ассоциация молекул комплекса в органической фазе, тогда коэффициент распределения металла зависит от его концентрации в водной фазе и растет с ее увеличением. С другой стороны, независимость коэффициента распределения металла от его концентрации может служить свидетельством отсутствия полимеризации комплекса в органической фазе.

При полимеризации иона металла и экстрагирующихся комплексов в обеих фазах и экстракции гидролизованых форм металла, что имеет место для высокозарядных ионов, уравнение экстракции для димеризованной кислоты примет вид:



В этом случае зависимость коэффициента распределения металла от исходной его концентрации будет иметь вид [197]:

$$D^m (D+1)^{x-m} = K C_M^{x-m} \quad (1.45)$$

где  $C_M$  - исходная концентрация металла,

$K$  - постоянная.

Если  $x > m$ , с увеличением  $C_M$  коэффициент распределения растет, в противном случае - уменьшается.

Полимеризация комплексов имеет место при достаточно высокой концентрации металлов и экстракции монокарбоновыми кислотами в малополярные растворители [198]. Так, капринат никеля в бензоле димеризован при  $C_{Ni(o)} > 10^{-4}$  M [199], каприлаты кобальта и никеля в каприловой кислоте [200] димеризуются при  $C_{M(o)} > 10^{-3}$  M. Для меди характерна повышенная склонность к димеризации комплексов. Так, в бензоле капринат меди димеризован практически полностью даже при концентрациях, меньшей  $10^{-3}$  M [201]. Для высокозарядных



ионов степень полимеризации карбоксилатов выше. Так, при  $C_M = 5 \cdot 10^{-3}$  M каприматы In [202] и Ga [203] в бензоле существуют в виде гексамеров, бромбутираты титана в хлороформе также находятся в виде гексамеров, а для карбоксилатов Zr и Hf степень полимеризации составляет 12 даже при концентрациях их в хлороформе в виде бромбутиратов менее  $10^{-4}$  M [197].

Молекулярное состояние карбоксилатного комплекса в органической фазе и характер экстракционного равновесия также зависит от природы органического растворителя. При использовании полярных растворителей возможна диссоциация экстрагируемых соединений в органической фазе [204]. В этом случае зависимость коэффициента распределения от pH при постоянных концентрациях карбоновой кислоты и металла усложняется и характеризуется уравнением

$$\lg \frac{D^{n+1}}{(1+D)^n} = \lg K_{ex} + n pH. \quad (1.46)$$

Коэффициент распределения, как и при полимеризации комплексов в органической фазе, зависит от исходной концентрации металла.

Вместе с тем, в полярных растворителях не происходит ассоциации не только реагента, но и экстрагируемых соединений [205]. Изменение природы органического растворителя приводит также и к изменению состава экстрагирующихся соединений: с увеличением полярности растворителя уменьшается число молекул карбоновой кислоты, сольватирующих карбоксилаты металлов [206, 207].

Монокарбоновые кислоты образуют с катионами металлов малопрочные комплексные соединения [22, 194], являющиеся координационными ненасыщенными по отношению к металлам. Поэтому координационная емкость комплексобразователя может дополняться молекулами карбоновой кислоты, воды или растворителя. Так, авторы [203] установили, что при экстракции галлия каприновой кислотой в бензоле в органическую фазу переходит соединение  $(GaR_3H_2O)_6$ . Могут координировать-

ся катионом металла и другие донорно-активные соединения, например, азотсодержащие основания. Так, в работе [208] показано, что при экстракции в бензол цинка гексановой кислотой в присутствии 1-аминобутана извлекаются соединения состава  $ZnR_2$  и  $ZnR_2R_2$  (R - амин). Экстракция металлов растворами монокарбоновых кислот в смеси с аминами детально описана в [193]. Авторами убедительно показано, что органические основания оказывают значительный синергетический эффект на экстракцию металлов, что выражается в возрастании коэффициентов распределения металлов а также расширении интервала pH количественной экстракции. При этом гидрофильные основания, не распределяющиеся с карбоновыми кислотами в неводную фазу, оказывают противоположное действие - маскирует экстракцию. Синергетическое действие монодентатных аминов на экстракцию зависит от их основности: чем выше основность амина, тем в большей степени он расширяет интервал pH максимальной экстракции металла монокарбоновой кислотой. Для одних и тех же монокарбоновой кислоты и амина влияние последнего на экстракцию зависит от устойчивости соответствующего комплекса. Так, между  $pH_{0,5}$  (pH полуэкстракции) и устойчивостью пиридиновых комплексов металлов установлена линейная зависимость [193]. Показано также, что экстрагирующиеся в присутствии аминов разнолигандные комплексы содержат их молекулы во внутренней координационной сфере. Разнолигандные комплексы металлов в неводной фазе, в частности в хлороформе, неполимеризованы и не сольватированы молекулами монокарбоновых кислот. Таким образом введение органических оснований в экстракционную систему металл - монокарбоновая кислота является эффективным приемом улучшения экстракции металлов.

## Заключение

Приведенный выше обзор литературы показывает, что предварительное концентрирование микропримесей является одним из условий повышения чувствительности их определения. Один из наиболее распространенных и универсальных методов концентрирования - экстракция уступает некоторым другим методам, прежде всего сорбции и соосаждению в силу относительно невысоких коэффициентов концентрирования, превосходя их по другим характеристикам.

Ассортимент реагентов, позволяющих экстрагировать микропримеси с высокой степенью абсолютного концентрирования, ограничен. По существу, в практическом отношении в последнее время представляют ценность только дитиокарбаматы, обладающие известными недостатками. Кроме того, при их использовании максимальный коэффициент абсолютного концентрирования металлов не превышает 37, что не всегда позволяет достичь необходимого предела определения, особенно при анализе веществ с низким содержанием примесей. Вызывает затруднения и оценка используемых реагентов для экстракционного концентрирования из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных. Нет также единых и надежных критериев, по которым можно было бы провести объективную их оценку.

С точки зрения повышения коэффициента абсолютного экстракционного концентрирования элементов, наиболее перспективными классами реагентов, по-видимому, следует признать длинноцепочечные четвертичные аммонийные соли и монокарбоновые кислоты. Обладая большим гидрофобным углеводородным радикалом и блокируемой при комплексообразовании гидрофильной группировкой, эти соединения способны обеспечить высокие коэффициенты распределения металлов а, значит, и большие коэффициенты их концентрирования. Особенно интересными в этом отношении представляются карбоновые кислоты, которые спо-



способны к образованию с катионами металлов разнообразных соединений, дают возможность вводить в эти комплексы соединения других классов, например, азотсодержащие органические основания, что позволяет в значительной мере варьировать их свойства. Как реагенты для экстракционного концентрирования высшие монокарбоновые кислоты нормального строения изучены недостаточно. Довольно детально исследовалась лишь энантовая кислота, которая по коэффициенту концентрирования не превосходит большинство известных реагентов. Пеларгоновая кислота использовалась, в основном, в неразбавленном виде, что ограничивает ее экстракционные возможности узким интервалом  $pH$  извлечения металлов. Мало изучено влияние аминов на экстракцию пеларгонатов. Поэтому, как нам кажется, истинные экстракционные возможности кислоты остались ее исследователями незамеченными.

Увеличение длины углеводородного радикала кислоты ведет к увеличению констант распределения кислоты, благодаря чему оптимальное  $pH$  комплексообразования сдвигается в щелочную область, где экстракция металлов сопровождается гидролизом. Поэтому использование монокарбоновых кислот с радикалом порядка  $C_{15}$  и более, по-видимому, нецелесообразно. Нами изучалась каприновая кислота, являющаяся в ряду монокарбоновых кислот первой из твердых веществ, что, вероятно, было причиной невнимания к ней со стороны исследователей ранее.

Как и другие реагенты, используемые для экстракционного концентрирования элементов, монокарбоновые кислоты также не являются селективными экстрагентами. В связи с этим их использование требует и соответствующего метода окончания анализа. В этом отношении представляет интерес атомно-абсорбционный анализ, особенно, при наличии реагентов, позволяющих достичь высокого коэффициента концентрирования, в плазменном варианте, который и был использован нами для анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Глава 2. Исходные вещества и методика работы

$\alpha$ -Бромнаприновую кислоту мы синтезировали по методике [209].

Чистоту реагента контролировали по показателю преломления. Остальные реагенты использовались в виде коммерческих препаратов. При этом пиридин и бензиламин дополнительно очищали дистилляцией, каприновую кислоту - вакуумной перегонкой, а 2-аминопиридин - перекристаллизацией. Другие реагенты дополнительной очистке не подвергались как и органические растворители, из которых хлороформ был марки "медицинский", а другие - "х.ч".

Экстрагенты представляли собой растворы индивидуальных каприновой и  $\alpha$ -бромнаприновой кислот, либо одновременно кислот и оснований (пиридина, 2-аминопиридина, бензиламина) в органических растворителях. 1,10-Фенантролин вводили в экстракционную систему в виде водного раствора гидрохлорида.

Для исследования распределения аминов использовали также их растворы в соответствующих органических растворителях.

Исходные растворы солей цинка, кадмия, меди, свинца, железа (II) готовили растворением точной навески металлов марки "ос.ч." в азотной кислоте. Растворы солей кобальта и ртути (II) готовили из нитрата, а никеля, марганца и железа (II) из соответствующих сульфатов марки "х.ч.". Концентрацию металлов в растворах стандартизовали титриметрическими методами.

Экстракцию проводили в делительных воронках при равных объемах фаз 10, 20, 30, 50, 100 и 200 мл. При исследовании концентрирования экстракцию проводили при постоянном объеме органической (5, 10 мл) и переменном - водной фазы. Для предупреждения изменения объема органической фазы вследствие растворения ее в воде, водную



фазу предварительно насыщали органическим растворителем. При экстракции металлов их для предупреждения гидролиза вводили в экстракционную систему после встряхивания фаз.

Для поддержания постоянной ионной силы водных растворов экстракцию проводили на фоне 0,5 М  $\text{NaNO}_3$ .

Равновесное рН водной фазы измеряли рН-метром рН-340 со стеклянным электродом.

Распределение кислот изучали следующим образом. В делительные воронки вносили растворы кислот в органических растворителях, концентрации которых устанавливали титрованием щелочи по тимоловому синему [210], и 0,5 М водного раствора нитрата натрия равных объемов; содержимое воронок энергично встряхивали в течении 5 минут (предварительно установлено, что равновесие экстракции устанавливается менее чем за 3 мин.), водный слой отделяли, фильтровали через предварительно смоченный водой бумажный фильтр, промывали фильтр водой и определяли кислоту рН-метрическим титрованием раствором гидроксида натрия. Равновесную концентрацию кислоты в органической фазе рассчитывали по разности.

При изучении распределения аминов раствор пиридина или бензиламина в органическом растворителе встряхивали в делительной воронке с равным объемом 0,5 М водного раствора  $\text{NaNO}_3$ , либо раствор гидроксида 1,10-фенантролина в 0,5 М водном растворе  $\text{NaNO}_3$  с органическим растворителем до установления равновесия. После разделения фаз измеряли рН водного раствора, фильтровали органический слой через бумажный фильтр, смоченный этим же растворителем, прибавляли 2 мл уксусного ангидрида (при изучении распределения аминов между водой и 1 М раствором монокарбоновых кислот) для связывания оставшейся в органической фазе воды и определяли амин в органической фазе титрованием раствором хлорной кислоты в безводной ук-

сусной кислоте в присутствии кристаллического фиолетового [210]. Исходную концентрацию аминов в неводном растворе находили аналогичным способом. Равновесную концентрацию амина в водной фазе рассчитывали по разности.

Для исследования распределения органических оснований между растворами кислоты и водной фазой в делительной воронке взбалтывали растворы, содержащие карбоновую кислоту и амин в органическом растворителе, с 0,5M  $\text{NaNO}_3$ , доведенным до определенного pH прибавлением гидроксида натрия или азотной кислоты. После установления равновесия в органическом слое определяли концентрацию амина как описано выше. Как было показано в [211], наличие в органической фазе карбоновой кислоты не мешает определению амина.

При экстракции металлов после разделения фаз измеряли равновесное pH водной фазы, определяли содержание металла в одной из фаз, где оно было меньшим, и рассчитывали его в другой фазе по разности. При этом определение равновесной концентрации металла проводили:

- марганца - в водной фазе фотометрически с формальдоксимом [212] или 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) [213], или в органической
- атомно-абсорбционно либо фотометрически после экстракции металла растворами азотной кислоты;

- кобальта и никеля - в водной фазе фотометрически с ПАР [214], а в присутствии 1,10-фенантролина - экстракционно-фотометрически с розином [215], в органической - атомно-абсорбционным методом;

- цинка, кадмия, свинца - в водной фазе, кроме случаев с 1,10-фенантролином, фотометрированием комплексов с ПАР [216, 217], а в органической - атомно-абсорбционно. При определении металлов в водной фазе в присутствии 1,10-фенантролина их экстрагировали гептановым раствором каприновой кислоты и находили в экстракте атомно-абсорбционным методом;

- ртути (II) - в водной фазе с ПАР [218];
- меди - в водной фазе фотометрически с ПАР [219], а в органической - фотометрически с диэтилдитиокарбаматом натрия [220], вводя реагент непосредственно в экстракт, либо методом атомной абсорбции;
- железа - в обеих фазах фотометрически с 1,10-фенантролином [214]; при этом из органической фазы его предварительно реакстригировали азотной кислотой.

Содержание воды в экстрактах находили титрованием реактивом Фишера [221].

Измерение оптической плотности водных растворов и экстрактов проводили на фотоэлектроколориметрах ФЭК-56М и КЭК-2 а также на спектрофотометре СФ-4А. Спектры поглощения экстрактов комплексов снимали на спектрофотометре СФ-4А. Для атомно-абсорбционного определения металлов использовали спектрофотометр С-302, в котором горючим служил аэрозоль экстрактов, а окислителем - воздух. Для предупреждения кристаллизации каприновой кислоты в камере смешивания её слегка обогревали газовой горелкой и периодически промывали этанолом. Инфракрасные спектры поглощения каприновой кислоты и её растворов в гептане снимали на спектрофотометре UR -10.



### Глава 3. Распределение каприновой, $\alpha$ -бромкаприновой кислот и органических оснований между органическими растворителями и водой

Для правильного описания химизма процессов экстракции металлов индивидуальными карбоновыми кислотами и аминами необходимо знать состояние реагентов а также количественные характеристики их распределения между водной фазой и фазой органического растворителя. С этой целью мы изучили распределение реагентов между фазами в интервале их исходных концентраций, непосредственно используемых при экстракции катионов металлов.

Все исследования мы проводили при постоянной ионной силе на фоне  $0,5M \text{ NaNO}_3$ . Полученные константы являются концентрационными, так как определялись без учёта коэффициентов активности компонентов в водной и органической фазах.

#### 3.1. Распределение каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислот между водой и органическими растворителями

Как следует из литературных данных, каприновая кислота в неполярных органических растворителях должна быть практически полностью димеризованной, а в воде находиться в виде мономерных молекул. В этом случае между водной и неводной фазами будет иметь место равновесие



с константой распределения

$$K_D = [HR]_{(O)} \cdot [HR]_{(B)}^{-1} \quad (3.2)$$

Кроме того, в водной фазе будет происходить ионизация карбоновой кислоты, а в органической - ассоциация с образованием димеров



характеризуемая константой димеризации

$$K_d = [(HR)_2]_{(O)} \cdot [HR]_{(O)}^{-2} \quad (3.4)$$

общая концентрация кислоты в органической и водной фазах при равенстве их объемов будет равна:

$$C_{HR} = 2[(HR)_2]_{(o)} + [HR]_{(o)} + [HR]_{(в)} + [R^-]_{(в)}. \quad (3.5)$$

При этом преобладающими формами в зависимости от равновесного pH водной фазы будут либо  $[(HR)_2]_{(o)}$  либо  $[R^-]_{(в)}$ . Решение этого уравнения относительно  $[(HR)_2]_{(o)}$  с подстановкой  $[HR]_{(o)}$ ,  $[HR]_{(в)}$  и  $[R^-]_{(в)}$  из констант димеризации, распределения и ионизации кислоты, а также  $[R^-]_{(в)}$  с подстановкой  $[(HR)_2]_{(o)}$ ,  $[HR]_{(o)}$  и  $[HR]_{(в)}$  из тех же констант с последующими преобразованиями приводит к уравнению:

$$[(HR)_2]_{(o)} = (-b + \sqrt{b^2 - 4ac})^2 (2\alpha)^{-2}, \quad (3.6)$$

где  $\alpha = 2$ ;  $b = (K_D \cdot [H^+] + K_{HR} + [H^+]) (K_D \cdot \sqrt{K_d} \cdot [H^+])^{-1}$ ;  $c = -C_{HR}$ ; и

$$[R^-]_{(в)} = (-b + \sqrt{b^2 - 4ac}) (2\alpha)^{-1} \quad (3.7)$$

где  $\alpha = (K_D^2 \cdot 2K_d[H^+]) \cdot K_{HR}^{-2}$ ;  $b = (K_D[H^+] + K_{HR} + [H^+]) \cdot K_{HR}^{-1}$ ;  $c = -C_{HR}$ ,

при помощи которых можно рассчитать равновесные концентрации димеров кислоты в органической фазе и анионов кислоты в водной в зависимости от равновесного pH водной фазы.

По данным [176] константа ионизации каприновой кислоты равна  $1,26 \cdot 10^{-5}$ , константа димеризации кислоты в гептане равна  $6,9 \cdot 10^3$ , а константа распределения мономерных молекул между гептаном и водой - 857. Используя эти данные, по уравнениям (3.6) и (3.7) мы рассчитали относительное содержание димера и аниона кислоты в зависимости от pH при исходной концентрации каприновой кислоты, равной 1 моль/л. Соответствующие диаграммы приведены на рис.3.1. На этом же рисунке приведены экспериментальные кривые. Концентрацию анионов каприновой кислоты в водной фазе рассчитывали из общей концентрации кислоты в водной фазе по уравнению:

$$[R^-]_{(в)} = C_{HR(в)} \cdot K_{HR} (K_{HR} + [H^+])^{-1} \quad (3.8)$$



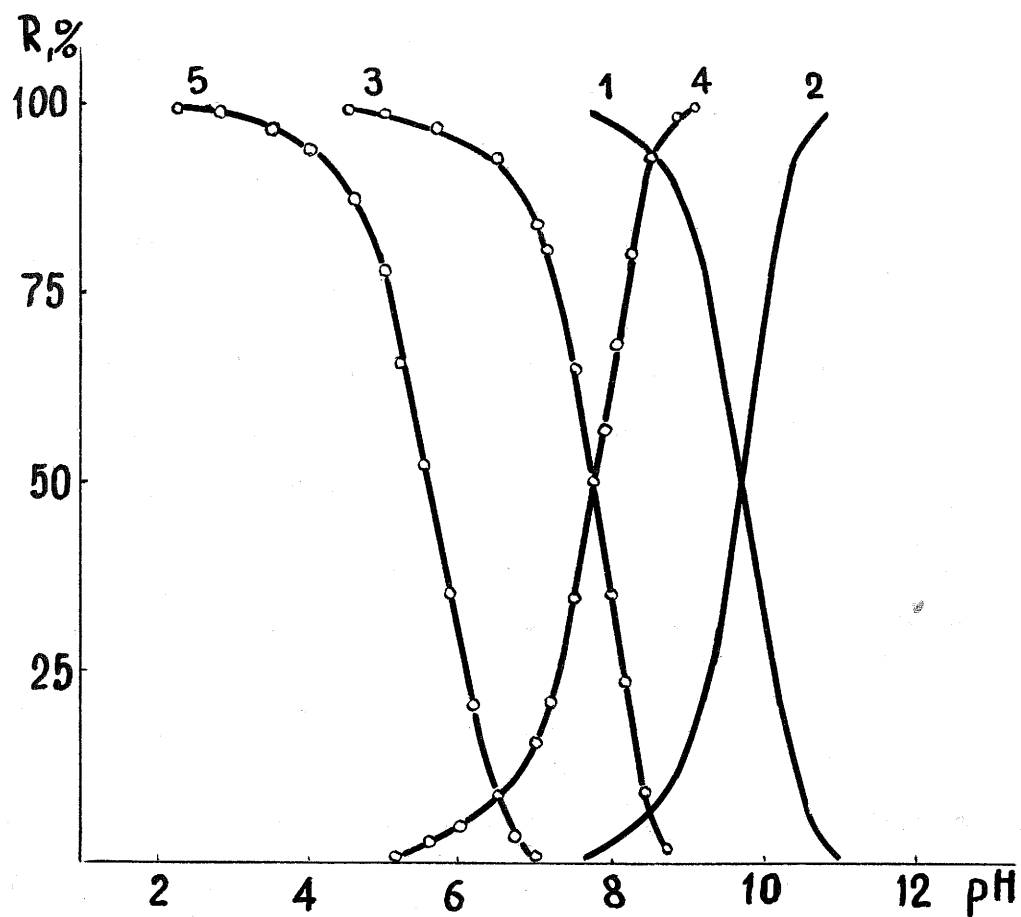


Рис. 3.1. Диаграммы распределения каприновой кислоты между гептаном и водой (1,2) а также кривые зависимости экстракции каприновой (3,4) и  $\alpha$ -бромкаприновой (5) кислот от pH.

1 -  $[(HR)_2]_o$ ; 2 -  $[R^-]_в$ ; 3 -  $C_{HR(o)}$ ; 4 -  $[R^-]_в$ ;

5 -  $C_{HRBr(o)}$ .

Исходные концентрации кислот - 1 моль/л.  $V(o) = V(в) = 200$  мл.

Учитывая высокое значение константы димеризации каприновой кислоты в гептане, вследствие чего концентрацией мономера можно пренебречь, можно принять  $C_{HR(o)} = 2 [(HR)_2]_{(o)}$ . Сравнение расчетных и экспериментально полученных кривых показывает их полное несоответствие, что указывает на ошибочность представленного механизма экстракции каприновой кислоты.

Действительно, если в органической фазе кислота существует в виде димера, а в водной - в виде мономера, равновесие между фазами можно представить:



Тогда константа распределения кислоты будет характеризоваться уравнением

$$K_D = [(HR)_2]_{(o)} \cdot [HR]_{(B)}^{-2} \quad (3.10)$$

Подставив вместо  $2 [(HR)_2]_{(o)} = C_{HR(o)}$ , после логарифмирования получим:

$$\lg C_{HR(o)} = 2 \lg [HR]_{(B)} + \lg K_D + \lg 2. \quad (3.11)$$

Анализ этого уравнения показывает, что наклон билогарифмической зависимости концентрации кислоты в органической фазе от концентрации неионизированных молекул в водной фазе должен быть равен 2. В то же время нами установлено, что при экстракции каприновой кислоты гептаном, как и другими неполярными инертными растворителями толуолом и хлороформом наклон зависимости  $\lg C_{HR(o)}$  от  $\lg [HR]_{(B)}$  равен 1 (рис.3.2), что может иметь место в случае наличия в обеих фазах одной и той же формы карбоновой кислоты. Кроме того, т.н. приведенный коэффициент распределения, т.е. отношение общей концентрации кислоты в органической фазе к концентрации неионизированных молекул в водной фазе [175,176] должен быть линейно концентрации недиссоциированных молекул кислоты в водной фазе. Однако, как следует из рис.3.3, он линейно зависит от концентрации капри-

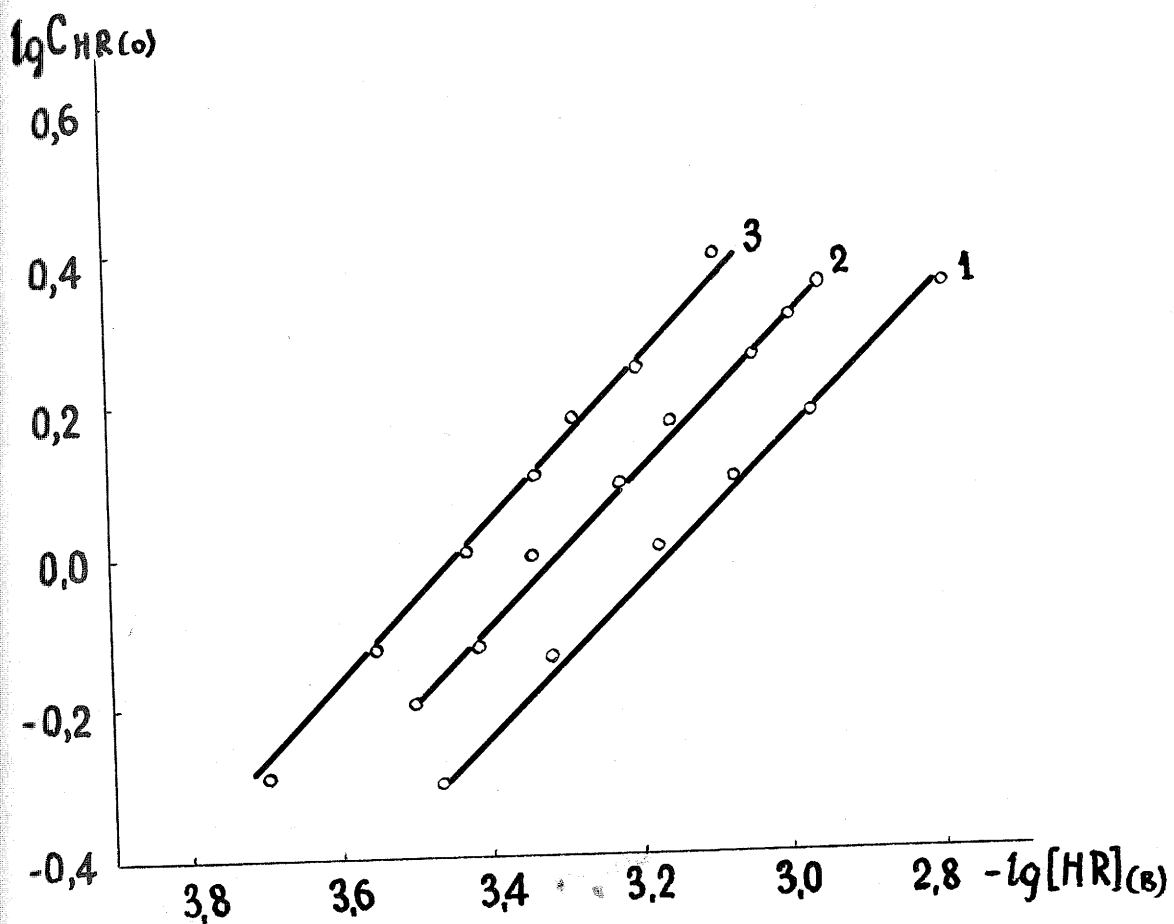


Рис. 3.2. Зависимость логарифма концентрации каприновой кислоты в гептане (1), толуоле (2) и хлороформе (3) от логарифма концентрации неионизированной кислоты в 0,5 М растворе  $NaNO_3$ .

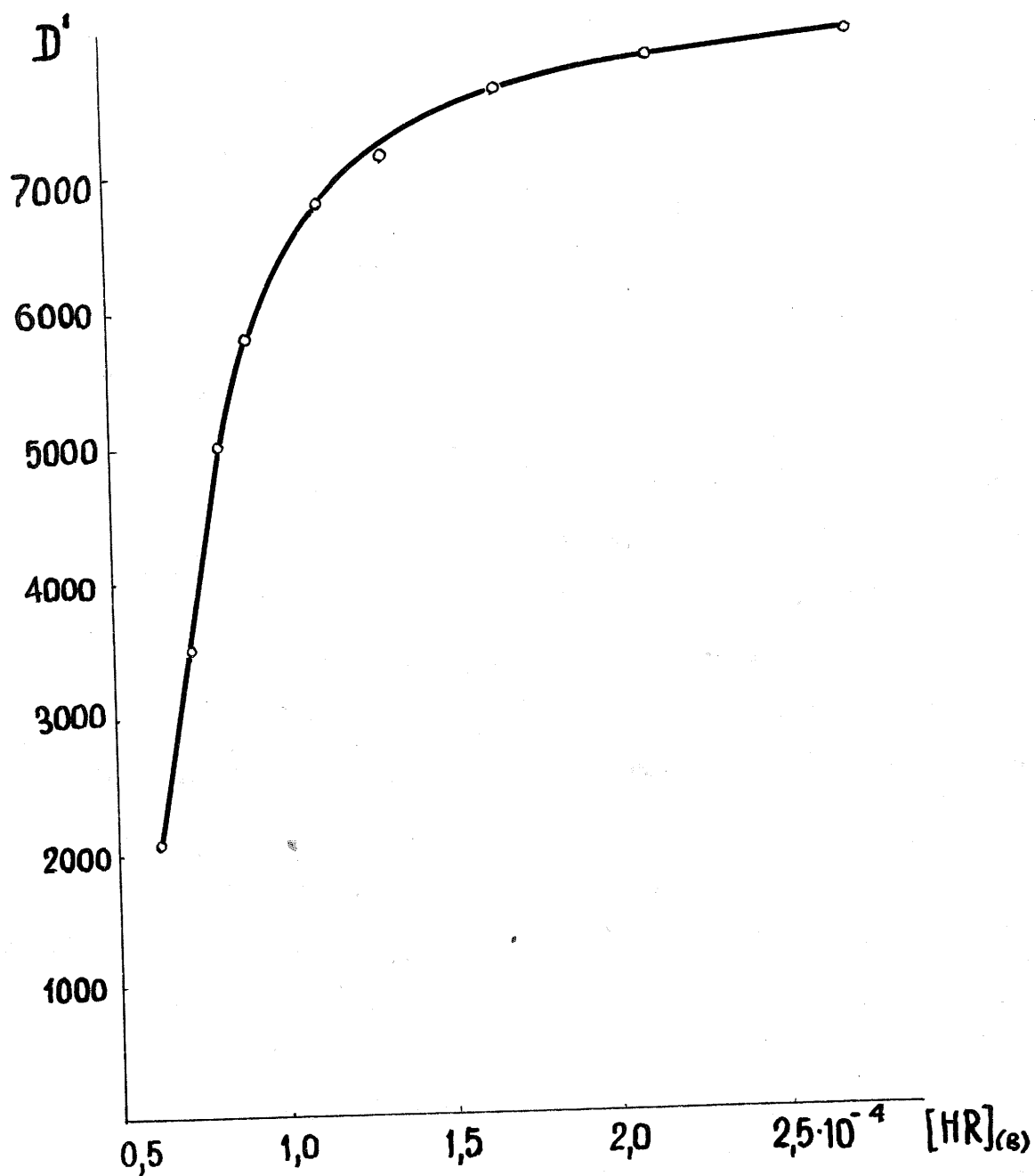


Рис. 3.3. Распределение каприновой кислоты между гептаном и водой.

новой кислоты в водной фазе только в области очень малых концентраций. С повышением концентрации кислоты такая зависимость все более отклоняется от линейной. Подобные отклонения наблюдались при изучении распределения каприловой кислоты между водой и н.деканом [177], правда, в области более высоких концентраций кислоты.

Исследование инфракрасных спектров поглощения каприновой кислоты и ее растворов в гептане показало отсутствие полосы валентных колебаний  $-OH$  мономеров около  $3500\text{ см}^{-1}$  для 1 и 0,1 М растворов, как и для чистой кислоты. Валентные колебания  $-OH$ , расположенные в области  $3300 - 2500\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.4) показывают, что каприновая кислота в гептане димеризована практически полностью.

Таким образом, остается предположить, что и в водной фазе каприновая кислота также димеризована. Это подтверждается зависимостью  $C_{HR(o)}$  от  $[HR]_{(o)}$  (рис. 3.5), которая отклоняется от линейной с увеличением концентрации кислоты в водной фазе. К сожалению, нам не удалось рассчитать константу димеризации кислоты в водной фазе, используя отклонение от прямой зависимости  $\sqrt{C_{HR(o)}} - [HR]_{(o)}$ , так как соотношение  $[(HR)_2]_{(o)} : [HR]_{(o)}^2$  не является постоянной величиной и увеличивается с увеличением  $C_{HR(o)}$ . Вероятно, происходят и другие, неучтенные процессы.

Что касается  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты, то ее экстракция характеризуется кривой 3 (рис.3.1), которая сдвинута в более кислую область относительно кривой каприновой кислоты на 2 единицы pH, что является следствием большей силы кислоты. Константа ее ионизации, найденная нами по [222], оказалась на два порядка выше по сравнению с каприновой, т.е.  $(1,1 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$  ( $P = 0,95$ ;  $n = 20$ ).

### 3.2. Распределение органических оснований между водой и органическими растворителями.

Органическое основание в воде находится как в непротонирован-



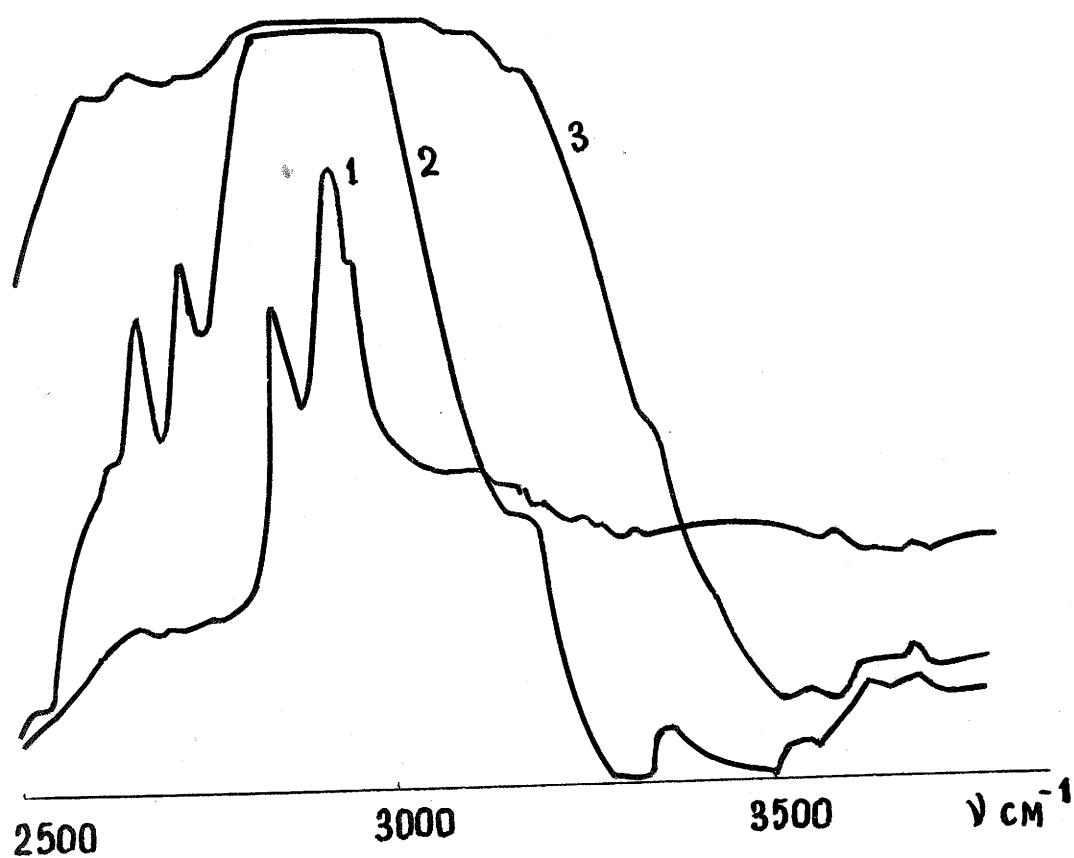


Рис. 3.4. ИК - спектры поглощения каприновой кислоты (1) и ее 0,1 (2) и 1 М (3) растворов в гептане.

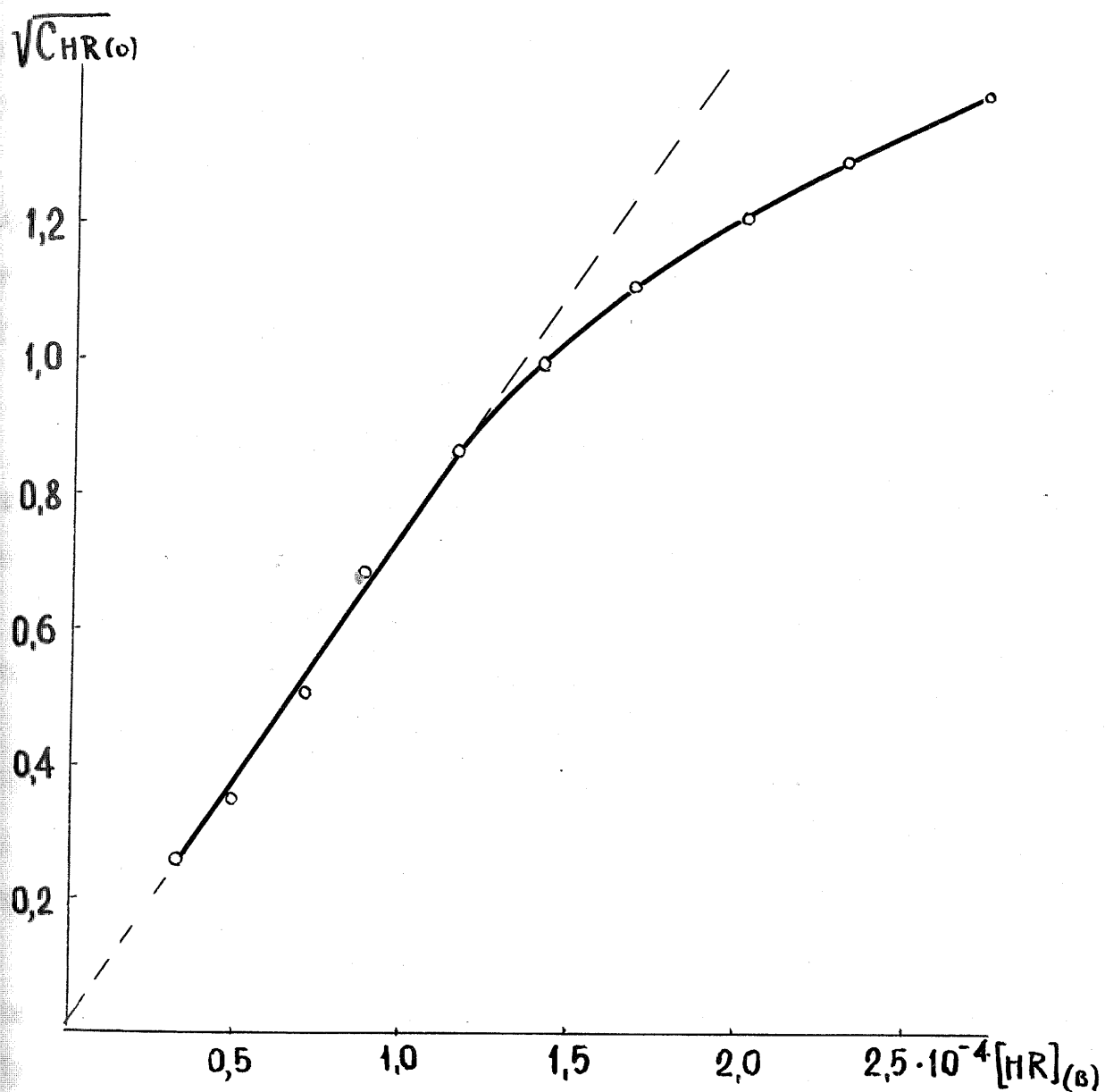


Рис. 3.5. Зависимость  $C_{HR(o)}$  от концентрации неионизированной каприновой кислоты в воде.

ном, так и протонированном виде, взаимный переход между которыми характеризуется равновесием  $Am + H^+ \rightleftharpoons AmH^+$ , которое количественно описывается константой протонирования

$$\beta_H = [AmH^+] \cdot ([Am][H^+])^{-1} \quad (3.12)$$

При встряхивании такого раствора с несмешивающимся с водой органическим растворителем будет иметь место равновесие  $Am_{(в)} \rightleftharpoons Am_{(о)}$ , характеризующееся константой распределения

$$K_{D,Am} = [Am]_{(о)} \cdot [Am]_{(в)}^{-1} \quad (3.13)$$

При известных значениях констант протонирования и распределения можно рассчитать содержание различных форм амина в органической и водной фазе.

Если объемы фаз равны, в состоянии равновесия экстракции общая концентрация амина в системе будет равна:

$$C_{Am} = [Am]_{(о)} + [Am]_{(в)} + [AmH^+]_{(в)} \quad (3.14)$$

Решая это уравнение относительно  $[Am]_{(о)}$  и подставляя вместо  $[Am]_{(в)}$  и  $[AmH^+]_{(в)}$  соответствующие значения из уравнений (3.12) и 3.13), получим

$$[Am]_{(о)} = C_{Am} \cdot K_{D,Am} (K_{D,Am} + \beta_H [H^+] + 1)^{-1} \quad (3.15)$$

Аналогичным образом можно найти значения  $[Am]_{(в)}$  и  $[AmH^+]_{(в)}$ , которые будут иметь вид:

$$[Am]_{(в)} = C_{Am} (1 + K_{D,Am} + \beta_H [H^+])^{-1} \quad \text{и} \quad (3.16)$$

$$[AmH^+]_{(в)} = C_{Am} \beta_H [H^+] (1 + K_{D,Am} + \beta_H [H^+])^{-1} \quad (3.17)$$

Нам не удалось найти в литературе значений констант распределения пиридина, бензиламина и 1,10-фенантролина между водой и гептаном, поэтому эти величины определялись нами экспериментально. Концентрацию непротонированного амина в водной фазе рассчитывали исходя из равенства  $C_{Am(в)} = [Am]_{(в)} + [AmH^+]_{(в)}$ , где  $C_{Am(в)}$  — общая концентрация амина в водной фазе. Подставляя вместо  $[AmH^+]_{(в)}$  соответствующее значение из уравнения (3.12), получим:

$$[Am]_{(B)} = C_{Am(B)} (1 + \beta_n [H^+])^{-1} \quad (3.18)$$

Значения  $\beta_n$  по данным литературы [223] для пиридина и 1,10-фенантролина равны соответственно  $1,62 \cdot 10^5$  и  $8,9 \cdot 10^4$ , а для бензиламина по данным [224] -  $4,17 \cdot 10^9$ .

Данные по распределению пиридина, бензиламина и 1,10-фенантролина между гептаном и водой приведены в таблице 3.1. Используя найденные значения констант распределения аминов, мы рассчитали диаграммы распределения различных форм аминов в зависимости от равновесного pH водной фазы, которые приведены на рисунке 3.8. Из кривых I этого рисунка видно, что содержание аминов в гептане невысокое, что обусловлено низкими константами распределения, и максимум при  $pH > 6$  для слабых оснований, как 1,10-фенантролин или пиридин, и при  $pH > 11$  для довольно сильного основания бензиламина. В водной фазе при  $pH < 5,5$  пиридин и фенантролин, а при  $pH < 10,5$  - бензиламин находятся преимущественно в виде протонированных форм. При  $pH > 5,5$  для пиридина и 1,10-фенантролина и при  $pH > 10,5$  для бензиламина преобладающим являются непротонированные формы, содержание которых больше в водной фазе.

В присутствии карбоновых кислот распределение азотсодержащих органических оснований изменяется в сторону увеличения степени экстракции аминов, что обусловлено образованием экстрагирующихся солей аминов [211].

Мы определили условные константы распределения пиридина между 0,5 М водным раствором  $NaNO_3$  и 1 М раствором каприновой кислоты в гептане. Действительно, экстракция пиридина существенно увеличивается, а константа его распределения становится равной 3,45 (данные для расчета константы распределения между водой и 1 М гептановым раствором каприновой кислоты приведены в табл. 3.1 приложения).



Таблица 3.1

Распределение органических оснований между 0,5 М водным раствором  $\text{NaNO}_3$  и гептаном. Соотношение объемов фаз 1:1 ( $P = 0.95$ ).

pH	: $C_{Am}, M$	:	$[Am](o), M$	:	$[Am](v), M$	:	$K_D$
Пиридин							
6,52	: 0,4240	:	0,0795	:	0,2301	:	0,35
6,61	: 0,8584	:	0,1810	:	0,4947	:	0,37
7,03	: 0,5066	:	0,1113	:	0,3402	:	0,33
6,93	: 0,5066	:	0,1097	:	0,3243	:	0,34
7,42	: 0,3845	:	0,0961	:	0,2709	:	0,35
7,53	: 0,6192	:	0,1375	:	0,4593	:	0,30
							$0,34 \pm 0,03$
Бензиламин							
7,41	: 1,1330	:	$6,27 \cdot 10^{-3}$	:	$7,67 \cdot 10^{-3}$	:	0,82
7,58	: 0,7932	:	$7,76 \cdot 10^{-3}$	:	$9,79 \cdot 10^{-3}$	:	0,79
7,70	: 0,5866	:	$7,76 \cdot 10^{-3}$	:	$1,14 \cdot 10^{-2}$	:	0,75
7,92	: 0,3400	:	$5,28 \cdot 10^{-3}$	:	$6,73 \cdot 10^{-3}$	:	0,77
8,01	: 0,4533	:	$6,47 \cdot 10^{-3}$	:	$9,14 \cdot 10^{-3}$	:	0,71
8,03	: 0,6800	:	$9,06 \cdot 10^{-3}$	:	$1,24 \cdot 10^{-2}$	:	0,73
							$0,76 \pm 0,04$
1,10-Фенантролин							
5,78	: 0,0400	:	$5,6 \cdot 10^{-3}$	:	$3,1 \cdot 10^{-2}$	:	0,18
5,90	: 0,0267	:	$3,6 \cdot 10^{-3}$	:	$2,1 \cdot 10^{-2}$	:	0,17
6,01	: 0,0533	:	$6,6 \cdot 10^{-3}$	:	$4,2 \cdot 10^{-2}$	:	0,16
6,30	: 0,0400	:	$6,2 \cdot 10^{-3}$	:	$3,3 \cdot 10^{-2}$	:	0,19
6,83	: 0,0533	:	$7,2 \cdot 10^{-3}$	:	$4,0 \cdot 10^{-2}$	:	0,18
6,92	: 0,0267	:	$4,6 \cdot 10^{-3}$	:	$2,2 \cdot 10^{-2}$	:	0,22
							$0,18 \pm 0,02$

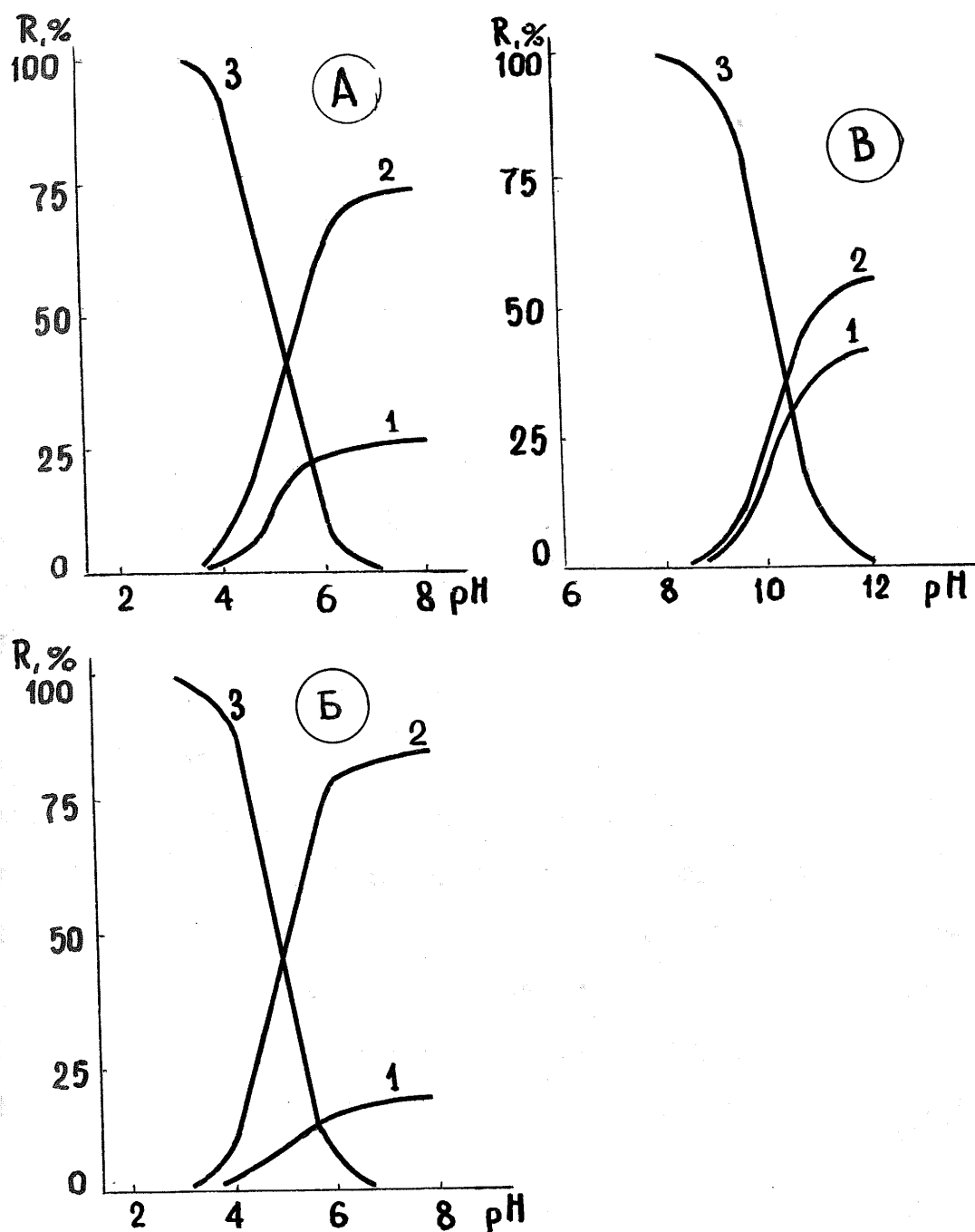


Рис. 3.6. Диаграммы распределения пиридина (А), 1,10-фенантролина (Б) и бензиламина (В) между гептаном и водой в зависимости от pH.

1 -  $[Am]_{(o)}$  ; 2 -  $[Am]_{(B)}$ ; 3 -  $[AmH^+]_{(B)}$ .

К сожалению, мы не смогли определить константу распределения бензиламина между водой и раствором каприновой кислоты. Оказалось, что переходящая с каприновой кислотой в органическую фазу вода мешает неводному титрованию амина, однако избавиться от её мешающего влияния мы не смогли.

#### Заключение

Каприновая кислота находится в гептане в димерном состоянии, однако константу её распределения между водой и гептаном не удалось определить в связи с вероятной димеризацией ее молекул в воде.

Определены константы распределения аминов между водой и гептаном. При переходе от гептана к раствору каприновой кислоты в гептане экстракция аминов существенно увеличивается. В то же время определить константу распределения продуктов взаимодействия каприновой кислоты и аминов, являющихся по данным литературы экстракционными реагентами в системах металл - монокарбоновая кислота - азотсодержащее органическое основание, из-за отсутствия констант распределения кислоты не представлялось возможным.

#### Глава 4. Распределение комплексов металлов с каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислотой между водой и органическими растворителями в отсутствие аминов и после их введения

Как уже отмечалось в обзоре литературы, увеличение длины цепи углеводородного радикала монокарбоновой кислоты приводит к усилению экстракционных свойств реагента и, следовательно, к увеличению числа ионов экстрагирующихся металлов, т.е. к уменьшению избирательности экстракции. Каприновая кислота ведет себя соответственно этому положению: она не является селективным реагентом и экстрагирует катионы многих металлов, в частности переходных d-элементов (рис.4.1).

Как известно из литературы, при постоянном факторе извлечения коэффициент концентрирования металла зависит исключительно от величины коэффициента его распределения. Поэтому при исследовании реагентов для экстракционного концентрирования элементов для оценки экстракции целесообразно использовать такой параметр, как коэффициент распределения. В своей работе в качестве критерия экстракции мы использовали именно эту характеристику.

##### 4.1. Выбор органического растворителя.

Для получения объективной характеристики экстракции из большого объема водной фазы необходимо стабилизировать объем органической фазы. Этого можно достигнуть использованием нерастворимых в воде органических растворителей, либо предварительным насыщением водной фазы органическим растворителем. Однако, при использовании донорно-активных растворителей возможна потеря металла вследствие комплексобразования с растворителем при предварительном насыщении им водной фазы. Поэтому для экстракционного концентрирования из



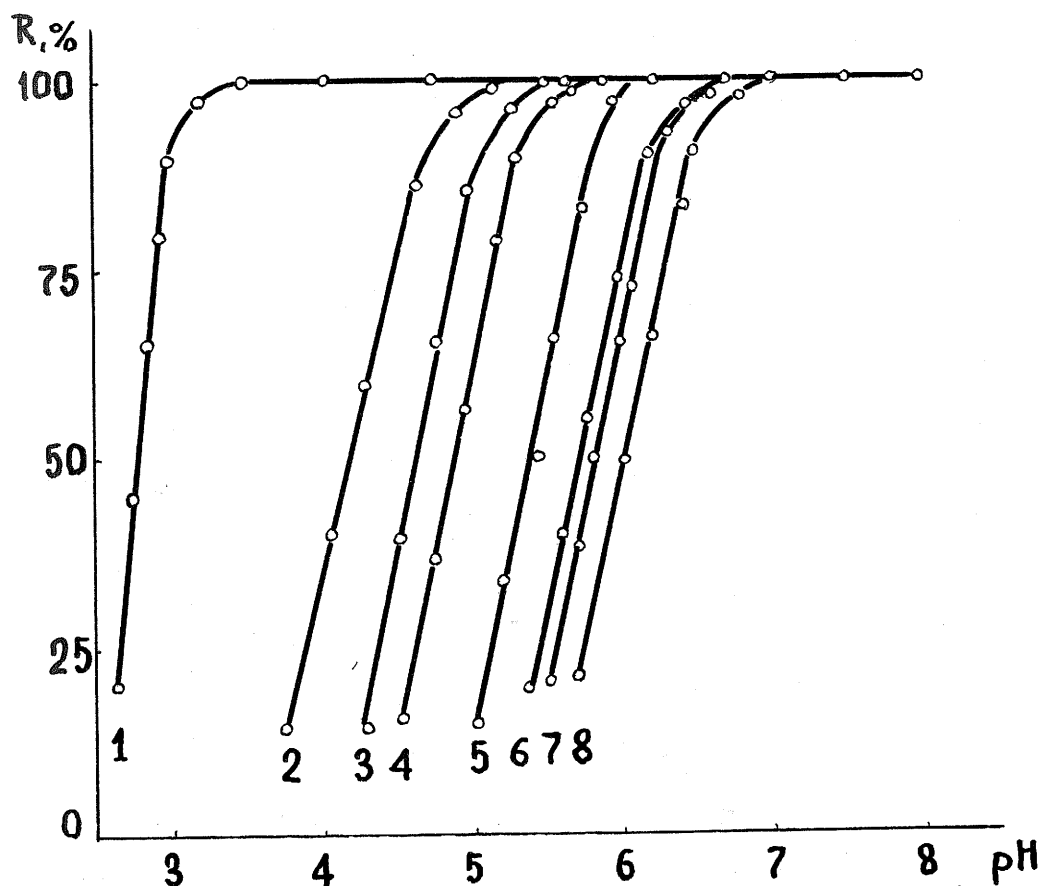


Рис. 4.1 Зависимость экстракции металлов раствором каприновой кислоты в гептане от pH.

1 -  $\text{Fe}^{3+}$ ; 2 -  $\text{Hg}^{2+}$ ; 3 -  $\text{Sn}^{2+}$ ; 4 -  $\text{Cd}^{2+}$ ; 5 -  $\text{Zn}^{2+}$ ;  
6 -  $\text{Co}^{2+}$ ; 7 -  $\text{Ni}^{2+}$ ; 8 -  $\text{Mn}^{2+}$ .

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1;  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  -  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.  $V_{(o)} = V_{(B)} = 10$  мл.

большого объема водной фазы необходимо использовать растворители, не содержащие электронодонорных атомов, а также обладающие малой растворимостью в воде. Этим требованиям хорошо удовлетворяют углеводороды и хлороформ. Именно хлороформ чаще всего использовался при экстракции металлов монокарбоновыми кислотами [157, 188 - 193, 197]. Однако, использование хлороформа мало удобно, если определение металла в экстракте проводить атомно-абсорбционным методом, особенно с пламенной атомизацией, т.к. хлороформ негорюч, а последующее разбавление его метанолом, как это предложено в [225], приводит к снижению аналитического сигнала вследствие уменьшения концентрации в органической фазе. Кроме того, вызывает неудобства в работе токсичность продуктов сгорания хлороформа.

Исходя из вышесказанного, а также учитывая горючесть, токсичность, летучесть и доступность органических растворителей, наиболее подходящими мы считали н.гептан и толуол. При использовании этих растворителей комплексы металлов с каприновой кислотой хорошо извлекаются в органическую фазу. В качестве иллюстрации на рисунках 4.2 и 4.3 приведены данные об экстракции  $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  1 М растворами каприновой кислоты в гептане, хлороформе, толуоле. Полученные данные показывают, что экстракция металлов практически не зависит от природы органического растворителя. Наибольший коэффициент распределения достигается при использовании гептана и толуола.

В нашей работе в качестве растворителя каприновой кислоты мы использовали гептан, имеющий, по сравнению с толуолом, меньшую плотность, что обеспечивает более эффективное разделение фаз при экстракции. Растворимость гептана в воде составляет всего 0.05 г/л [226], что позволяет пренебречь его потерей вследствие растворимости в воде даже при  $V_{(B)} : V_{(O)} = 100:1$ .

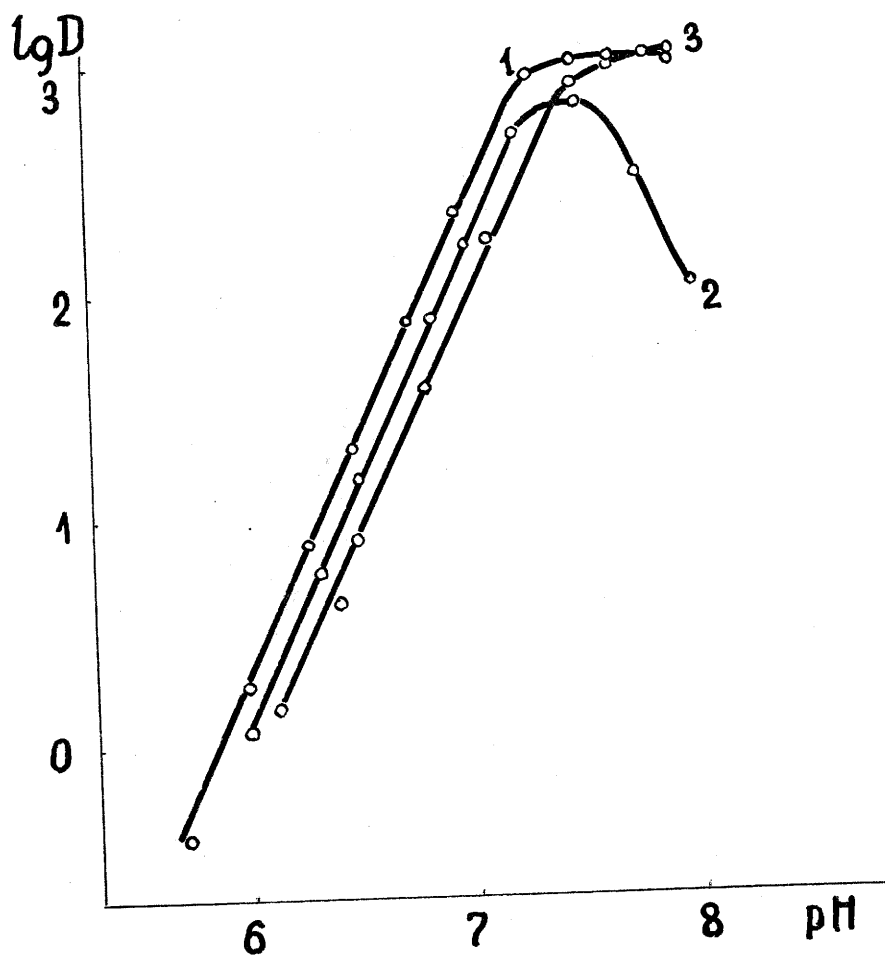


Рис. 4.2. Зависимость экстракции марганца от pH 1 М растворов каприновой кислоты в: 1 - гептане; 2 - хлороформе; 3 - толуоле.

Исходная концентрация  $Mn^{2+}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

$$V_{(в)} = V_{(о)} = 10 \text{ мл.}$$

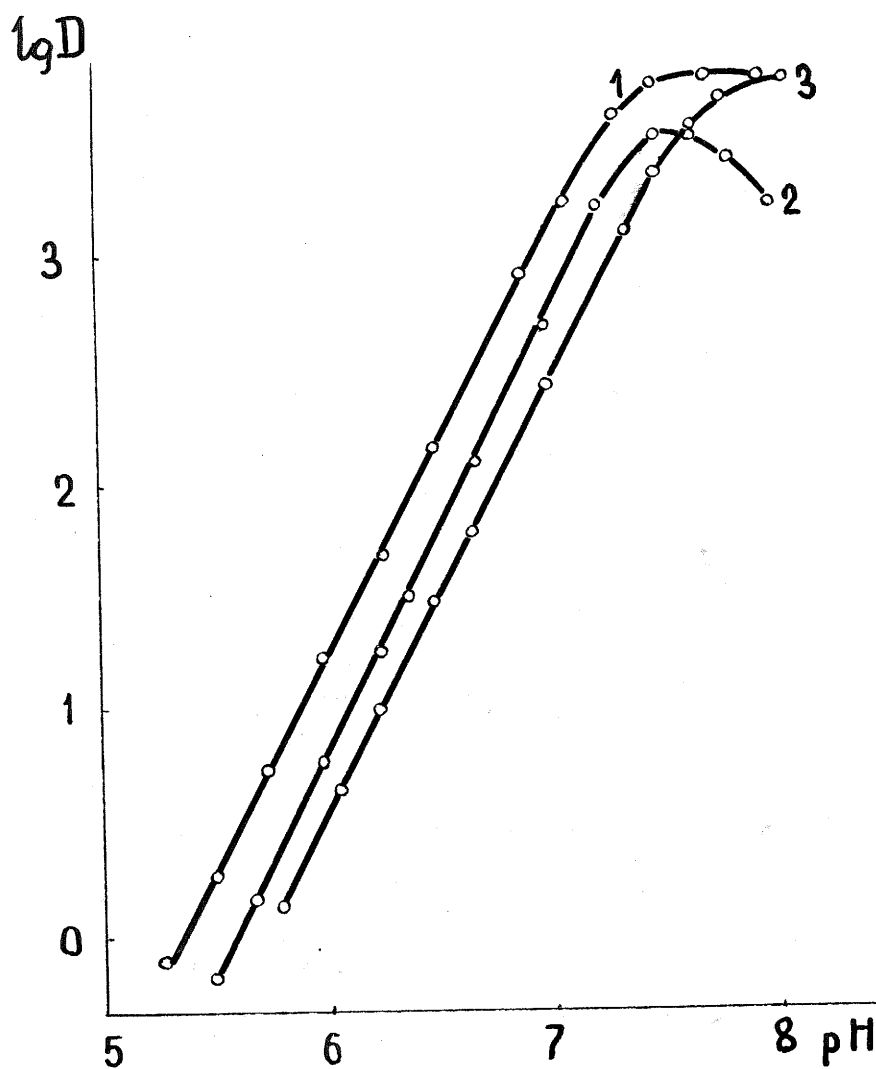


Рис. 4.3. Зависимость экстракции кобальта от pH 1 М раствора каприновой кислоты в: 1 - гептане; 2 - хлороформе; 3 - толуоле.

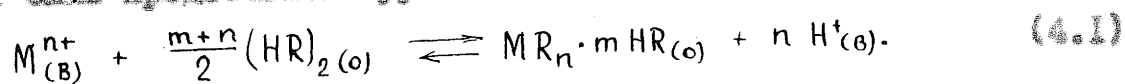
Исходная концентрация  $\text{Co}^{2+}$  -  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

$V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.



#### 4.2. Экстракция металлов каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислотами

Экстракция металлов каприновой или  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой может быть представлена уравнением:



Учитывая правило Вильямса - Крвинга, можно полагать, что прочность комплексов металлов с каприновой кислотой увеличивается симбатно изменению  $pH$  начала количественной экстракции, или  $pH_{50}$  ( $\lg D = 0$ ). Если принять, что экстракция подобных комплексов увеличивается с увеличением их прочности, можно ожидать, что в том же порядке, т.е. от  $Mn^{2+}$  до  $Ca^{2+}$  и  $Co^{2+}$  будет возрастать экстракция металлов при оптимальных значениях  $pH$ . Это подтверждается рисунком 4.4, на котором приведены кривые экстракции металлов каприновой кислотой в зависимости от  $pH$  водной фазы. В соответствии с уравнением 4.1 для всех металлов экстракция увеличивается с увеличением  $pH$  и достигает максимума при  $pH \approx 6 - 8$ . При этом интервал  $pH$  максимальной экстракции металлов растет с уменьшением  $pH_{50}$  в ряду  $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Ca^{2+}$  (табл.4.1).

Как видно из приведенных данных, максимальная экстракция металлов каприновой кислотой происходит в нейтральной и слабощелочной среде. В этих условиях возможен гидролиз катионов металлов, который при экстракции из больших объемов водных растворов может стать существенным. Поэтому возникает необходимость предохранения гидролитических процессов. Известно [227], что  $\alpha$ -бромпроизводные монокарбоновых кислот сдвигают изотермы экстракции металлов в более кислую область по сравнению с незамененными кислотами; кроме того, введение галогена в молекулу экстрагируемого вещества приводит к уменьшению его гидрофильности [17]. Поэтому представляло интерес

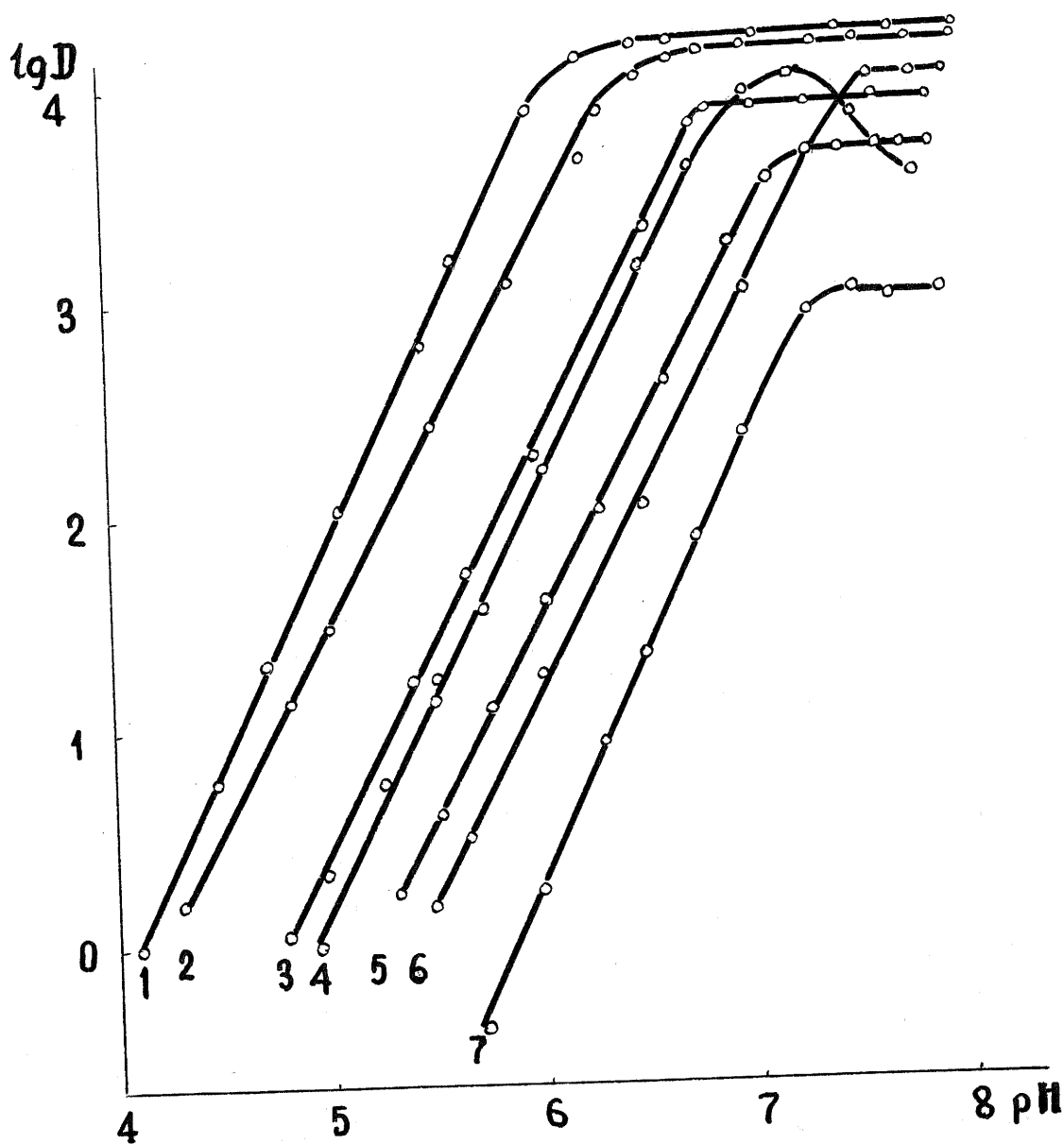


Рис. 4.4. Экстракция металлов раствором каприновой кислоты в гептане.

1 - Pb<sup>2+</sup>; 2 - Sn<sup>2+</sup>; 3 - Cd<sup>2+</sup>; 4 - Zn<sup>2+</sup>; 5 - Co<sup>2+</sup>; 6 - Ni<sup>2+</sup>; 7 - Mn<sup>2+</sup>.

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1; меди, свинца, кадмия, цинка -  $8 \cdot 10^{-2}$ ; кобальта, никеля -  $4 \cdot 10^{-2}$ ; марганца -  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.  $V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.

Таблица 4.1

Экстракция в гептан капринатов и бромкапринатов металлов

(P = 0,95; n = 6)

Катион	:	pH <sub>50</sub>	:	pH максимальной	:	D <sub>max</sub> · 10 <sup>-3</sup>
металла	:		:	экстракции	:	
Капринаты						
Mn <sup>2+</sup>	:	5,8	:	7,4 - 7,9	:	1,01 ± 0,05
Co <sup>2+</sup>	:	5,2	:	7,5 - 7,9	:	5,57 ± 0,36
Ni <sup>2+</sup>	:	5,4	:	7,6 - 8,0	:	10,88 ± 0,33
Cu <sup>2+</sup>	:	4,2	:	6,7 - 6,0	:	20,02 ± 0,31
Zn <sup>2+</sup>	:	4,9	:	6,9 - 7,5	:	10,02 ± 0,40
Co <sup>2+</sup>	:	4,7	:	6,9 - 7,9	:	8,00 ± 0,50
Pb <sup>2+</sup>	:	4,1	:	6,4 - 8,0	:	16,60 ± 0,50
Бромкапринаты						
Co <sup>2+</sup>	:	3,7	:	5,2 - 6,0	:	0,20 ± 0,01
Zn <sup>2+</sup>	:	3,1	:	5,0 - 6,2	:	3,50 ± 0,10

исследовать экстракцию металлов растворами α-бромкаприновой кислоты.

На рис. 4.5 в качестве примера приведены кривые экстракции цинка и кобальта растворами α-бромкаприновой кислоты в гептане. Увеличение силы кислоты приводит к уменьшению прочности соответствующих комплексов металлов [14], что, в свою очередь, должно привести к уменьшению экстракции. Таким образом, суммарный эффект экстракции зависит от вклада двух составляющих: уменьшения гидрофильности комплексов вследствие введения в молекулу реагента атома брома и уменьшения прочности экстрагирующихся комплексов. Как видно из рисунка 4.5, для комплексов цинка и кобальта преобладает

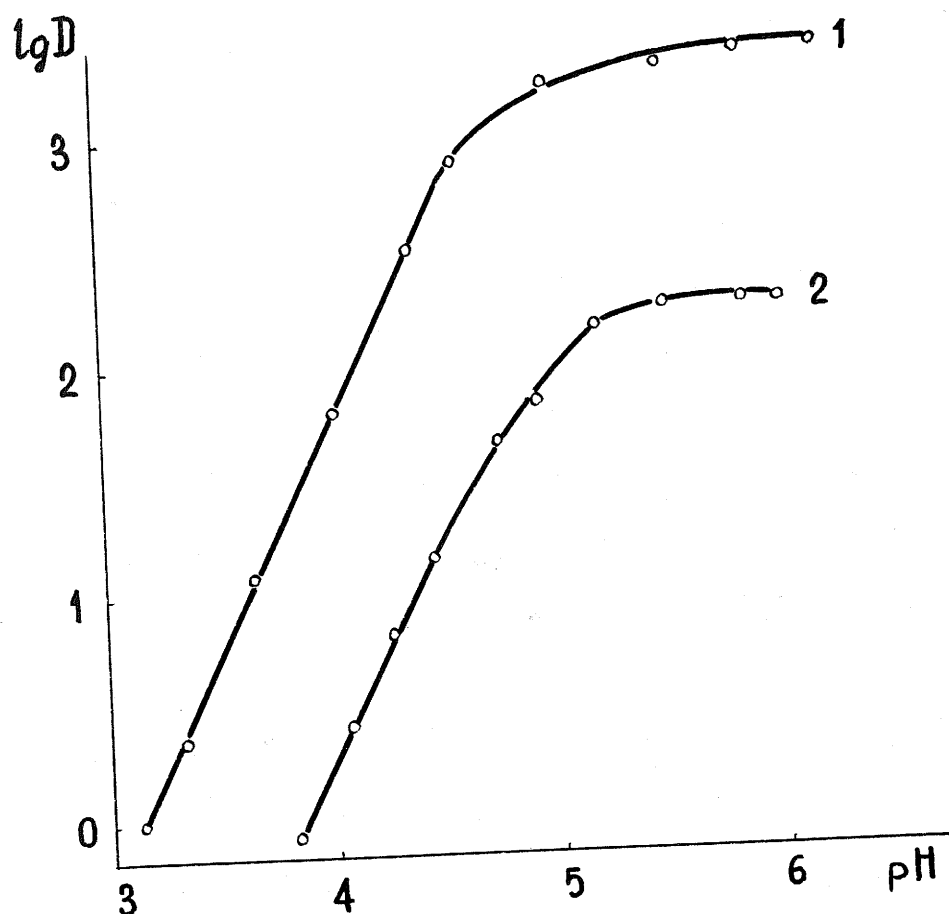


Рис. 4.5. Экстракция металлов раствором  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в гептане.

Исходные концентрации:  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты - 1; цинка (1) -  $2 \cdot 10^{-2}$ ; кобальта (2) -  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  $V_{(a)} = V_{(B)} = 10$  мл.



последний фактор, поэтому значения максимального коэффициента распределения ниже, чем для соответствующих капринатов (табл.4.1).

#### 4.3. Влияние органических оснований на экстракцию карбоксилатов металлов

Как было показано в [193], введение электронодонорных лигандов типа органических азотсодержащих оснований является эффективным приемом улучшения экстракции карбоксилатов металлов. В связи с этим представляло интерес исследовать экстракцию капринатов металлов в присутствии некоторых органических азотсодержащих оснований. Мы изучили влияние пиридина, 2-аминопиридина, бензиламина и 1,10-фенантролина.

Исследовавшиеся амины отличаются своими основными свойствами, дентатностью, прочностью их комплексов с катионами металлов и др. Сила оснований возрастает в ряду 1,10-фенантроли ( $\lg \beta_n = 4,95$ ) - пиридин ( $\lg \beta_n = 5,21$ ) - аминопиридин ( $\lg \beta_n = 6,08$ ) [223] - бензиламин ( $\lg \beta_n = 9,62$ ) [224]. В таком же порядке в более щелочную область должна смещаться область  $pH$  образования смешанных комплексов металлов с каприновой кислотой и аминами. Соответственно, при прочих равных условиях, из наиболее кислых растворов должны экстрагироваться фенантролинкапринаты и из наименее кислых - бензиламинкапринаты. Данные, приведенные на рисунках 4.6 - 4.12 и в таблице 4.2 показывают, что в действительности такой четкой зависимости не наблюдается. Так, экстракция фенантролинкаприната марганца действительно происходит из наиболее кислых растворов. Однако в случае других металлов из наиболее кислых растворов экстрагируются пиридин- или бензиламинкапринаты. С другой стороны, в наиболее щелочную область сдвинуты значения  $pH$  полужекстракции ме-

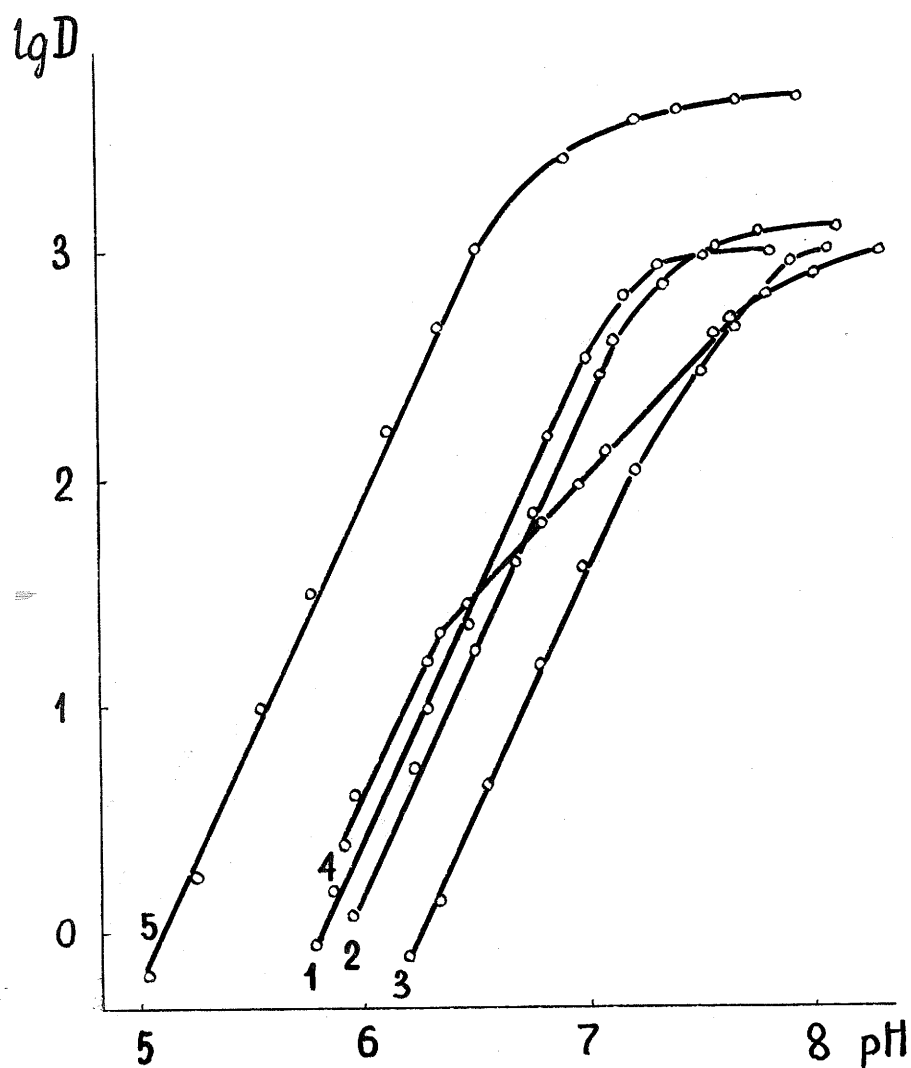


Рис. 4.6. Экстракция марганца растворами каприновой кислоты в гептане (1) а также в присутствии аминов.

Исходные концентрации: каприновой кислоты 2-1; пиридина (2), 2-аминопиридина (3), бензиламина (4) - 0,5; 1,10-фенантролина (5) -  $5 \cdot 10^{-2}$ ; марганца -  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.  $V_{(O)} = V_{(B)} = 10$  мл.

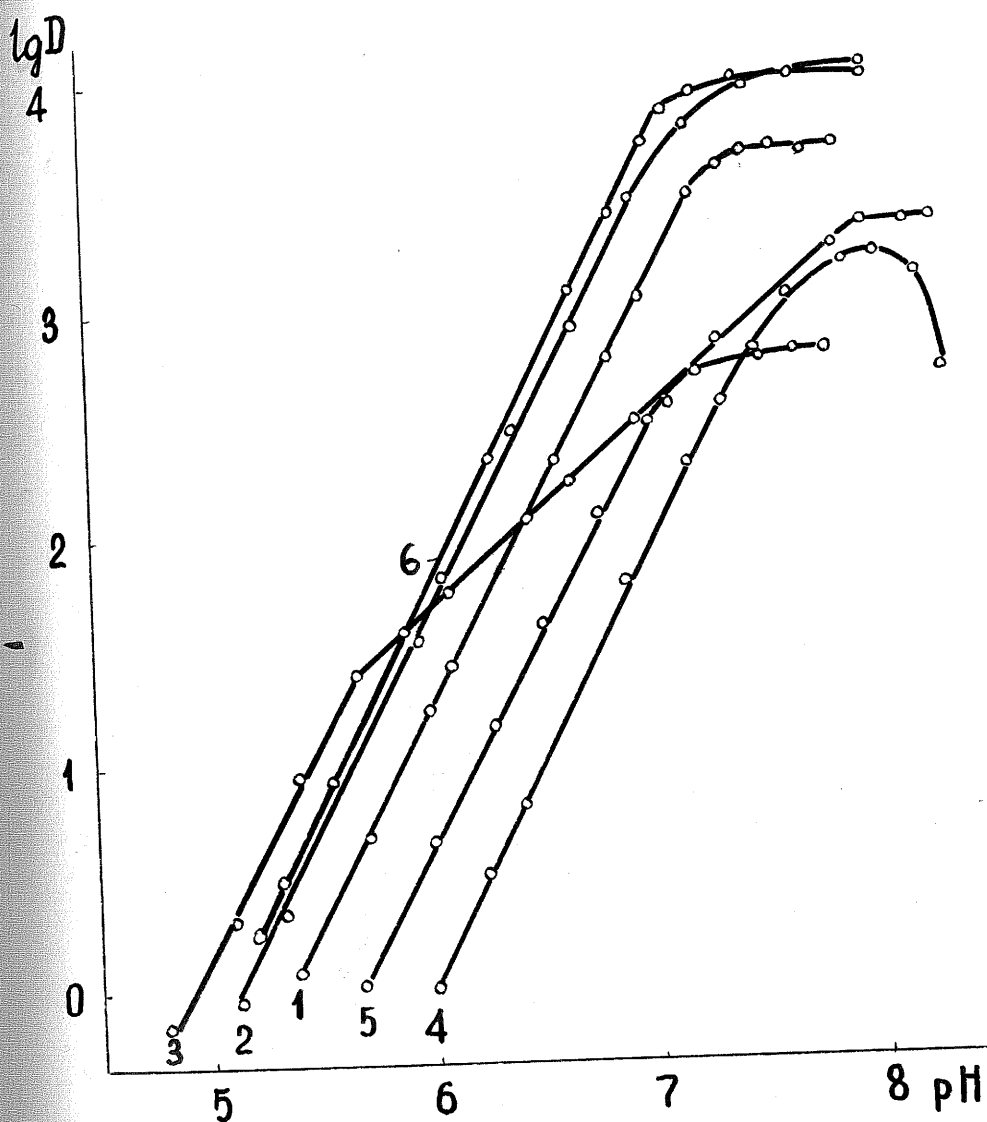


Рис. 4.7. Экстракция кобальта растворами каприновой кислоты в гептане (1) а также в присутствии аминов. Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1; пиридина (2), бензиламина (3), 2-аминопиридина (4) - 0,5; 1,10-фенантролина (5) - 0,15; кобальта (II) - 0,04 моль/л. Кривая (6) то же что и (2) при экстракции в смесь (5:1) гептана и нитробензола.  $V_{(o)} = V_{(B)} = 20$  мл.

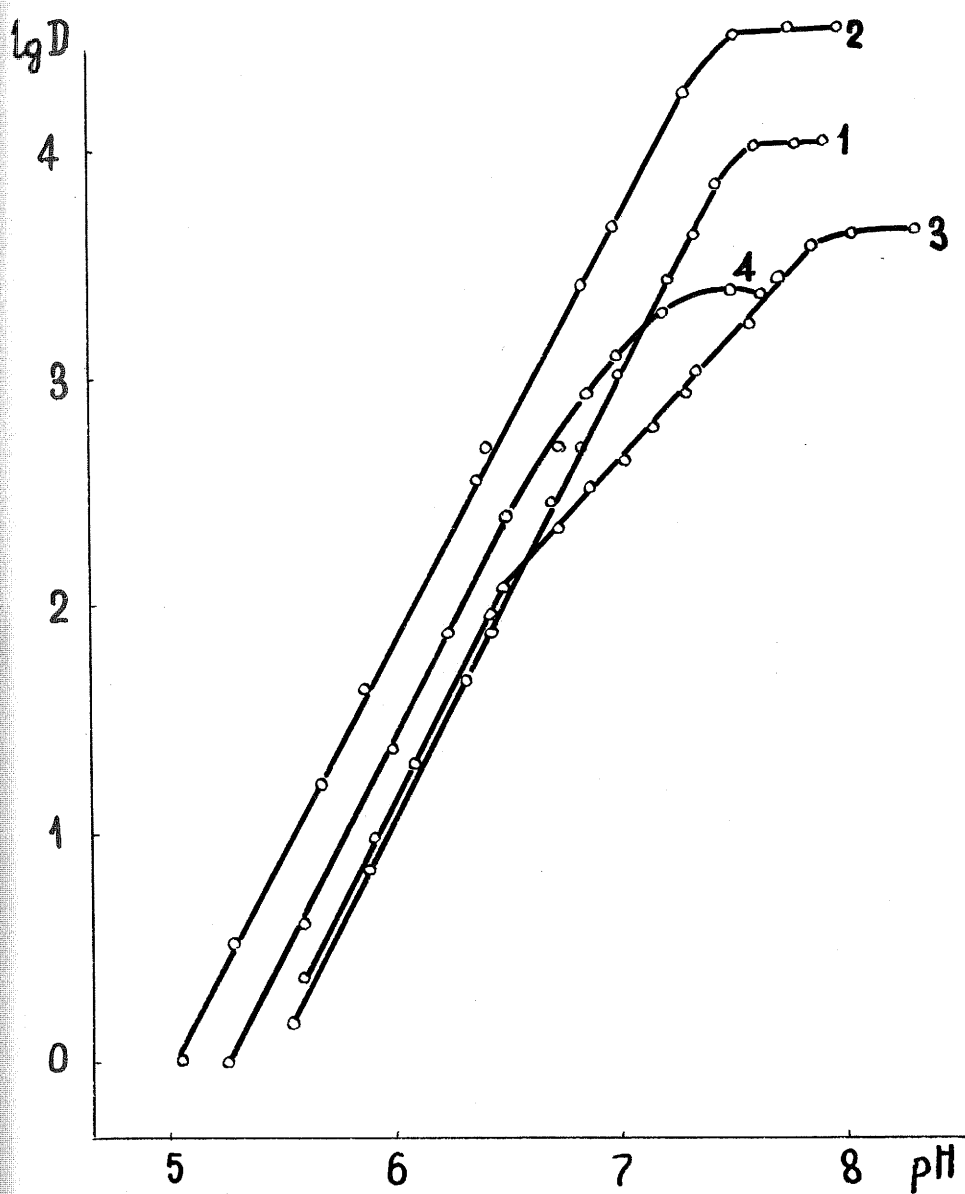


Рис. 4.8. Экстракция никеля растворами каприновой кислоты в гептане (I) а также в присутствии аминов.

Исходные концентрации: каприновой кислоты -1; пиридина (2), бензиламина (3) - 0,5; 1,10-фенантролина (4) - 0,15; никеля (II) - 0,04 моль/л.

$$V_{(o)} = V_{(B)} = 20 \text{ мл.}$$



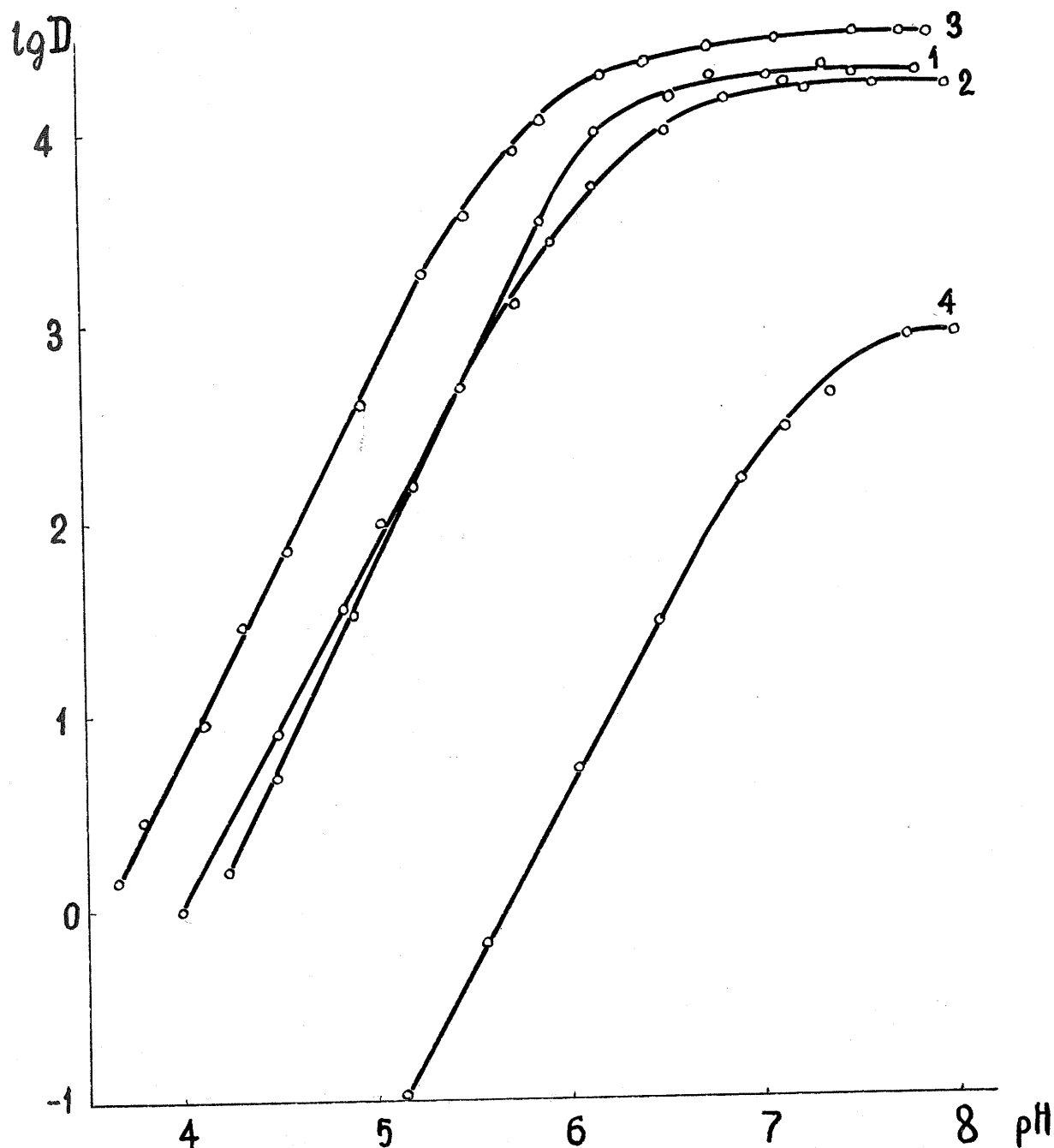


Рис. 4.9. Экстракция меди растворами каприновой кислоты в гептане (1) а также в присутствии аминов.

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1; пиридина (2), бензиламина (3) - 0,5; 1,10-фенантролина (4) - 0,25; меди -  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л.  $V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.

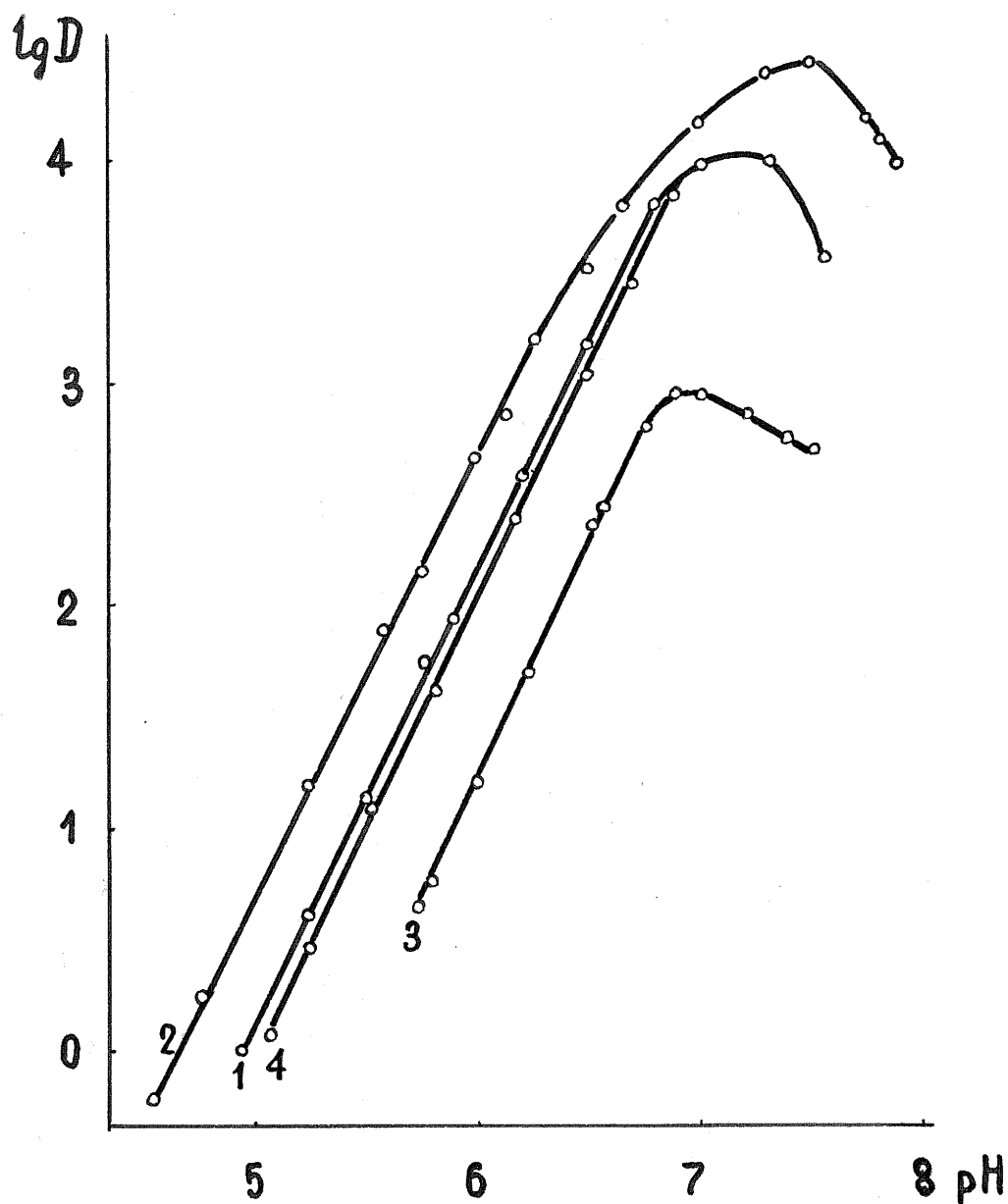


Рис. 4.10. Экстракция цинка растворами каприновой кислоты в гептане (1) а также в присутствии аминов. Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1; пиридина (2) - 0,5; 1,10-фенантролина (3) - 0,2; цинка - 0,08 моль/л. Кривая (4) то же что и (1) при экстракции в смесь (5:1) гептана и нитробензола.  $V_{(O)} = V_{(B)} = 20$  мл.

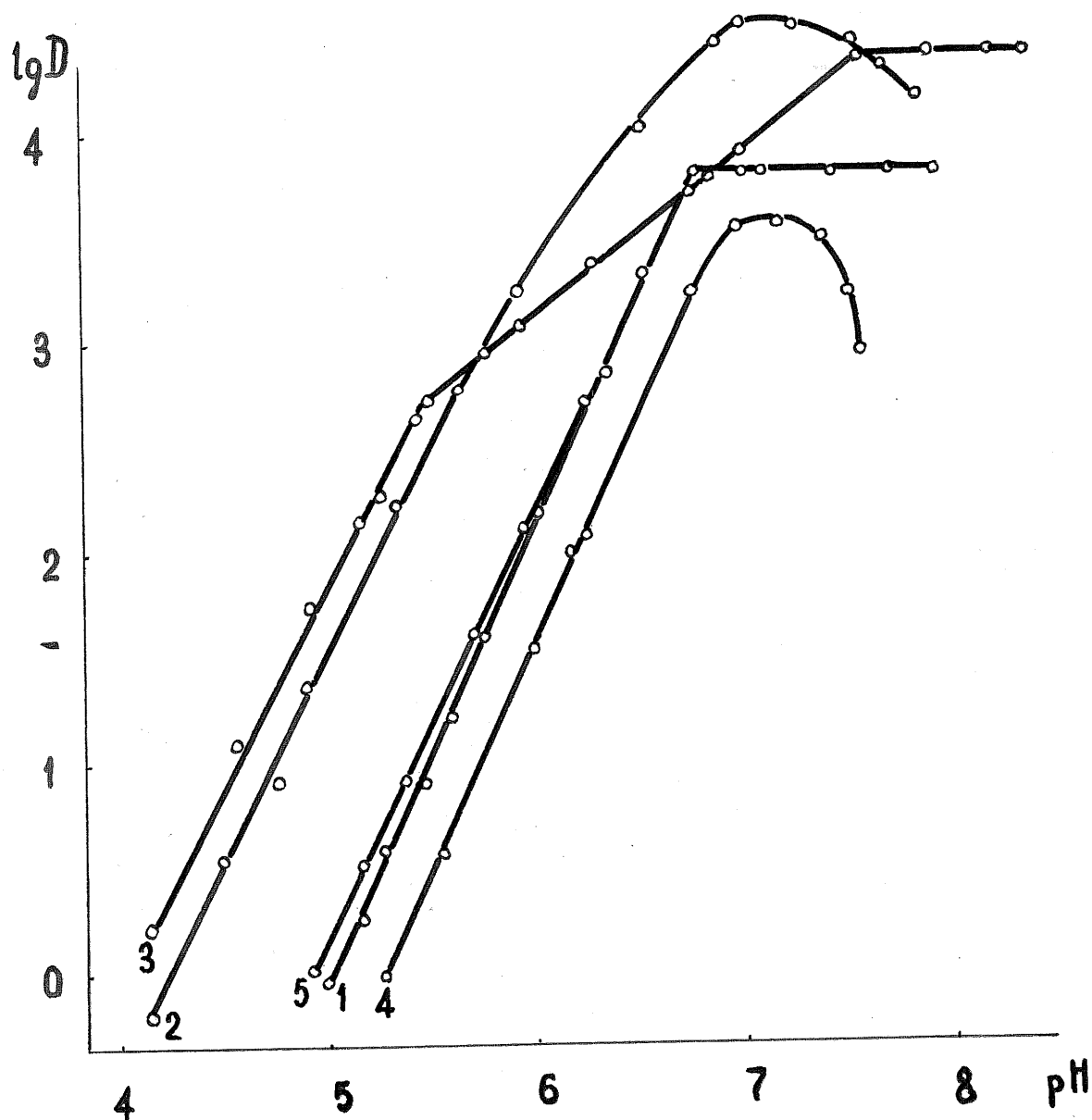


Рис. 4.11. Экстракция кадмия растворами каприновой кислоты в гептане (1) а также в присутствии аминов.

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1; пиридина (2), бензиламина (3) - 0,5; 1,10-фенантролина (4) - 0,2; кадмия - 0,08.  $V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.

Кривая (5) то же что (1) при экстракции в смесь (5:1) гептана и нитробензола.

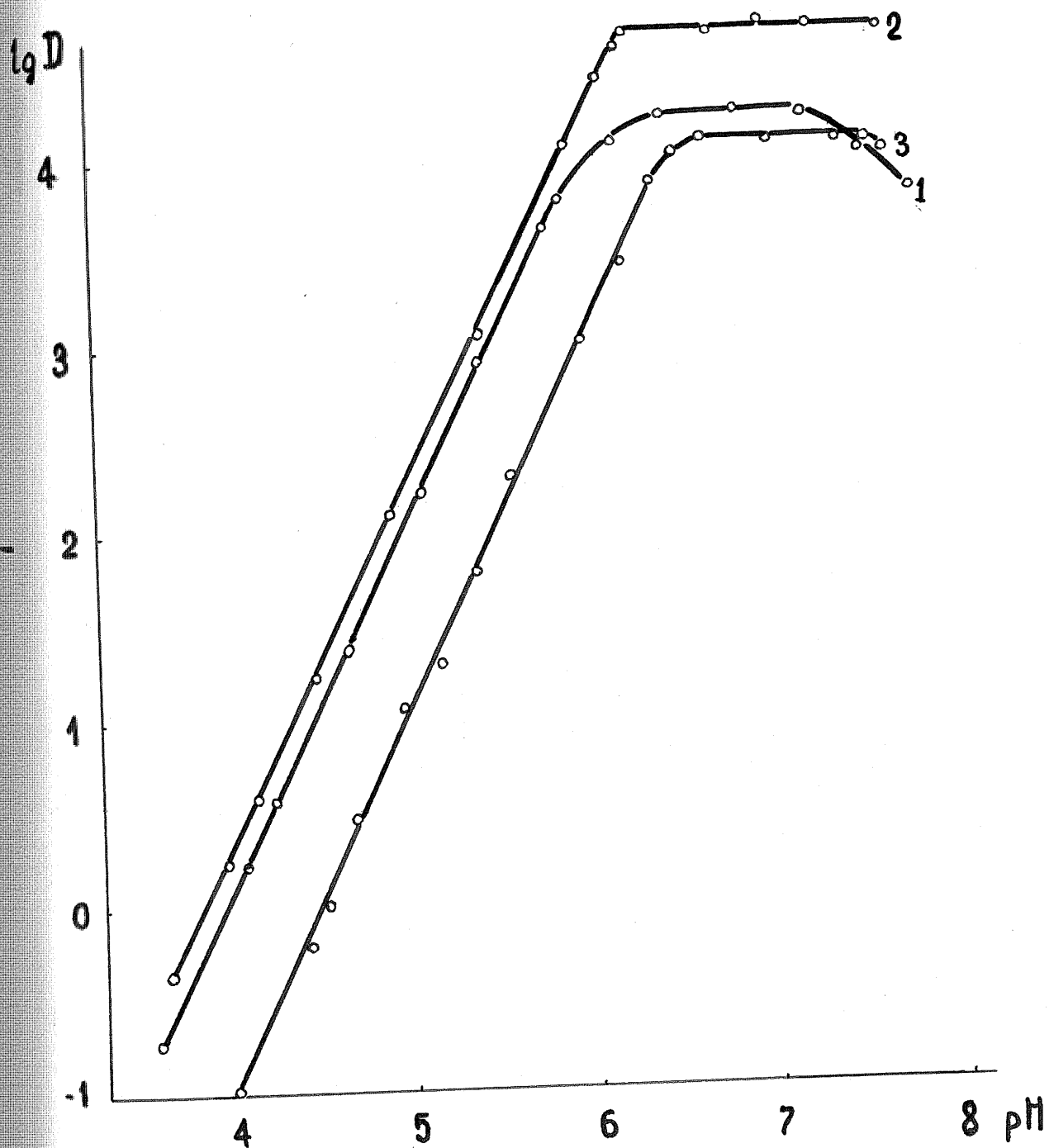


Рис. 4.12. Экстракция свинца растворами каприновой кислоты в гептане (1) а также в присутствии аминов.

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1; пиридина (2) - 0,5; 1,10-фенантролина (3) - 0,2; свинца - 0,08 моль/л.

$$V_{(O)} = V_{(B)} = 20 \text{ мл.}$$



Экстракция металлов растворами каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислот в гептано  
в присутствии аминов ( $F = 0,95$ ;  $n = 6$ )

Катион	: пиридин		: бензиламин		: 1,10-фенантролин		: 2-аминопиридин	
металла	: $pH_{50}$	: $D_{max} \cdot 10^{-3}$	: $pH_{50}$	: $D_{max} \cdot 10^{-3}$	: $pH_{50}$	: $D_{max} \cdot 10^{-3}$	: $pH_{50}$	: $D_{max} \cdot 10^{-3}$

## Каприновая кислота

Mn <sup>2+</sup>	: 5,9	: $1,30 \pm 0,03$	: 5,7	: $1,00 \pm 0,05$	: 5,1	: $6,30 \pm 0,10$	: 6,3	: $0,90 \pm 0,05$
Co <sup>2+</sup>	: 5,1	: $10,0 \pm 0,2$	: 4,9	: $2,65 \pm 0,05$	: 5,7	: $0,55 \pm 0,02$	: 6,0	: $1,60 \pm 0,05$
Ni <sup>2+</sup>	: 5,0	: $31,9 \pm 0,7$	: 5,4	: $4,20 \pm 0,08$	: 5,3	: $2,40 \pm 0,10$	: -	: -
Cu <sup>2+</sup>	: 4,0	: $16,8 \pm 0,2$	: 3,6	: $31,7 \pm 0,7$	: 5,7	: $0,91 \pm 0,02$	: -	: -
Zn <sup>2+</sup>	: 4,3	: $32,2 \pm 0,5$	: -	: -	: 5,4	: $0,81 \pm 0,07$	: -	: -
Cd <sup>2+</sup>	: 4,2	: $35,0 \pm 0,9$	: 4,0	: $20,0 \pm 0,8$	: 5,3	: $3,4 \pm 0,20$	: -	: -
Pb <sup>2+</sup>	: 3,7	: $40,0 \pm 0,6$	: -	: -	: 4,8	: $13,8 \pm 0,9$	: -	: -

 $\alpha$ -Бромкаприновая кислота

Co <sup>2+</sup>	: 3,4	: $5,70 \pm 0,08$	: 4,1	: $0,19 \pm 0,01$	: -	: -	: -	: -
------------------	-------	-------------------	-------	-------------------	-----	-----	-----	-----

Таблица 4.3

Константы устойчивости комплексов металлов с пиридином и  
1,10-фенантролином [223]

Катион :  
металла :

$\lg \beta_n$

Пиридиновое

$Mn^{2+}$	: $MnL - 0,14$
$Co^{2+}$	: $CoL - 1,14; CoL_2 - 1,54$
$Ni^{2+}$	: $NiL - 1,78; NiL_2 - 2,83; NiL_3 - 3,14$
$Cu^{2+}$	: $CuL - 2,41; CuL_2 - 4,29; CuL_3 - 5,43; CuL_4 - 6,0$
$Zn^{2+}$	: $ZnL - 0,95; ZnL_2 - 1,45$
$Cd^{2+}$	: $CdL - 1,27; CdL_2 - 2,07$

Фенантролиновое

$Mn^{2+}$	: $MnL - 4,13; MnL_2 - 7,61; MnL_3 - 10,31$
$Co^{2+}$	: $CoL - 7,25; CoL_2 - 13,95; CoL_3 - 19,90$
$Ni^{2+}$	: $NiL - 8,8; NiL_2 - 17,1; NiL_3 - 24,8$
$Cu^{2+}$	: $CuL - 9,25; CuL_2 - 16,0; CuL_3 - 21,35$
$Zn^{2+}$	: $ZnL - 5,65; ZnL_2 - 12,35; ZnL_3 - 17,55$
$Cd^{2+}$	: $CdL - 5,78; CdL_2 - 10,82; CdL_3 - 14,92$
$Pb^{2+}$	: $PbL - 5,1; PbL_2 - 7,5; PbL_3 - 9,0$

таллов в виде 2-аминопиридинкаприлатов, а не бензиламинкаприлатов, как этого следовало ожидать из величин констант протонирования оснований. Все это указывает на то, что при оценке возможности экстракции тройных комплексов необходимо учитывать совокупность свойств экстрагируемых соединений.

Из рассматриваемых оснований 2-аминопиридин отличается повышенной гидрофильностью, что приводит к повышению гидрофильности смешанных комплексов. По-видимому, именно этим обусловлено снижение коэффициентов распределения металлов и сдвиг  $pH$  полуэкстракции в щелочную область аминопиридинкаприлатов как по отношению к каприлатам, так и к другим аминокаприлатам (Рис.4.6, 4.7).

Согласно [193], синергетическое действие пиридина на сдвиг  $pH$  полуэкстракции в кислую область зависит от устойчивости комплексов. Данные об устойчивости каприлатов и аминокаприлатов металлов отсутствуют, однако сравнение экстракции каприлатов (рис.4.4, табл.4.1) и пиридинкаприлатов (табл.4.2) а также констант устойчивости комплексов металлов с пиридином (табл.4.3) показывает, что устойчивость разнолигандных комплексов изменяется симбатно ряду Вильямса-Ирвинга. В этом же порядке усиливается и экстракция пиридинкаприлатов, что можно видеть по изменению максимальных коэффициентов распределения металлов. Следует, однако, отметить, что из этого правила выпадает экстракция меди.

При экстракции бромкаприлатов влияние аминов имеет такой же характер, как и при экстракции каприлатов (рис.4.13, табл.4.2).

Оценить влияние амина на экстракцию смешанных комплексов в ряду аминов сложно из-за отсутствия констант устойчивости соответствующих комплексов. Все же при переходе от пиридина ( $\lg \beta_{MnL} = 0,14$ ) к фенантролину ( $\lg \beta_{MnL_2} = 7,7$ ) заметно увеличивается экстракция аминокаприлатов марганца (табл.4.2). Так как все исследо-

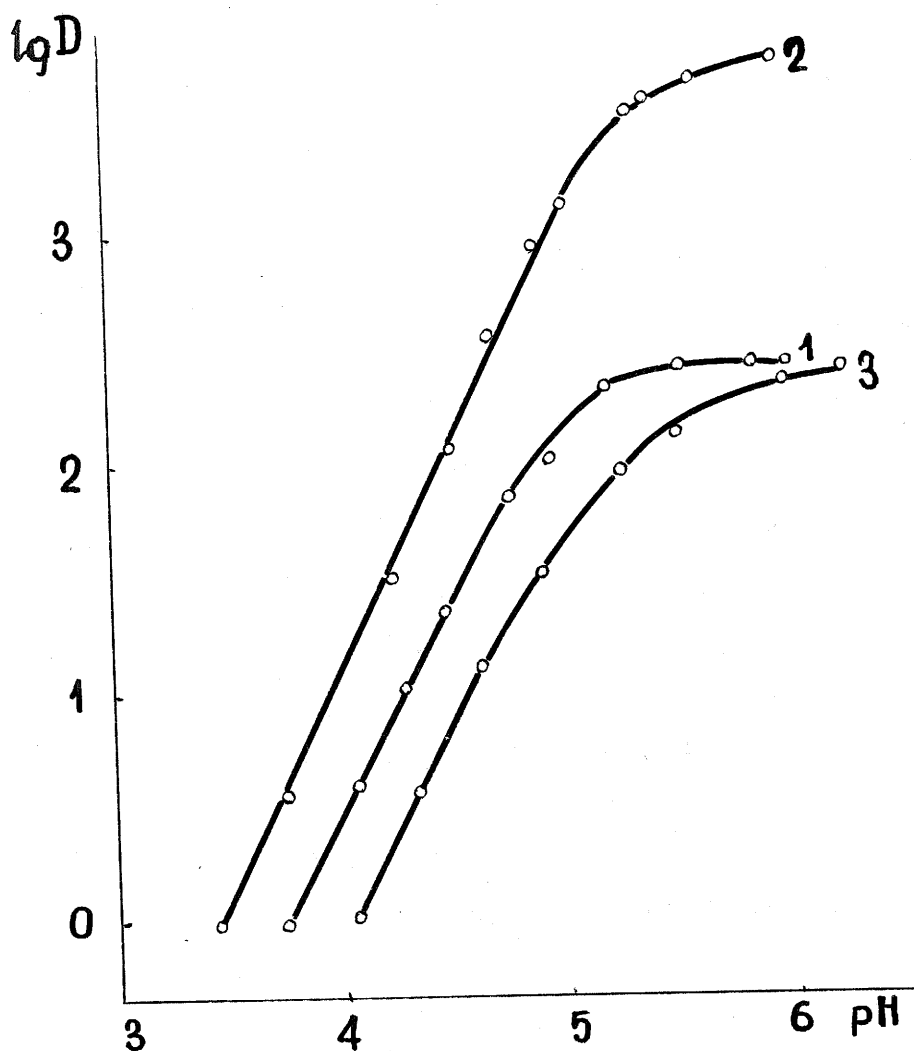


Рис. 4.13. Экстракция кобальта растворами  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты (1) в гептане а также в присутствии аминов. Исходные концентрации:  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты 1; пиридина (2), бензиламина (3) - 0,5; кобальта  $1 \cdot 10^{-2}$ (1,3) и  $4 \cdot 10^{-2}$ (2) моль/л.  $V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.

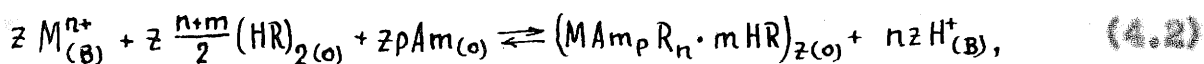


важные катионы металлов образуют с 1,10-фенантролином еще более прочные комплексы (табл. 4.3), следовало ожидать значительного положительного синергетического эффекта при экстракции фенантролинхлоридов. Однако, в действительности наблюдается уменьшение экстракции смешанных комплексов, которое тем больше, чем прочнее комплексы металлов с фенантролином. Учитывая бидентатность 1,10-фенантролина, можно полагать о различном механизме экстракции образующихся смешанных комплексов.

Среди монодентатных органических оснований наибольшее синергетическое влияние на экстракцию металлов каприновой кислотой, как правило, оказывает пиридин.

#### 4.4. Состав экстрагирующихся комплексов

С учетом возможной полимеризации комплексов металлов в органической фазе уравнение экстракции металлов может быть представлено:



где  $z$  - степень полимеризации молекул комплекса.

Константа экстракции будет иметь вид:

$$K_{ex} = \frac{[(MAm_p R_n \cdot m HR)_{z(O)}] \cdot [H^+]_{(B)}^{nz} \cdot [M^{n+}]_{(B)}^{-z} \cdot [(HR)_2]_{(O)}^{-z \frac{n+m}{2}} \cdot [Am]_{(O)}^{-zp}}{(4.3)}$$

Если принять, что металлы находятся в органической фазе только в виде комплекса  $(MAm_p R_n \cdot m HR)_z$ , тогда концентрация его будет

$$C_{M(O)} = z [(MAm_p R_n \cdot m HR)_z]_{(O)}. \quad (4.4)$$

Подставляя уравнение (4.4) в (4.3) и решая последнее относительно  $C_{M(O)}$ , получим:

$$C_{M(O)} = z \cdot K_{ex} [M^{n+}]_{(B)}^z \cdot [(HR)_2]_{(O)}^{z \frac{n+m}{2}} \cdot [Am]_{(O)}^{zp} \cdot [H^+]_{(O)}^{-nz} \quad (4.5)$$

После логарифмирования и преобразования уравнение (4.5) примет вид:

$$\lg C_{M(O)} = z (\lg C_{M(B)} + \lg \gamma_{M(B)} - n \lg [H^+]_{(B)} + p \lg [Am]_{(O)}) + \lg K_{ex} + z \frac{n+m}{2} \lg [(HR)_2]_{(O)} + \lg z, \quad (4.6)$$

где  $\gamma_{M(b)}$  - коэффициент конкурирующих реакций, учитывающий комплексообразование в водной фазе и гидролиз.

При постоянных концентрациях лигандов и постоянном pH коэффициент конкурирующих реакций будет также постоянной величиной и тогда уравнение (4.6) примет вид:

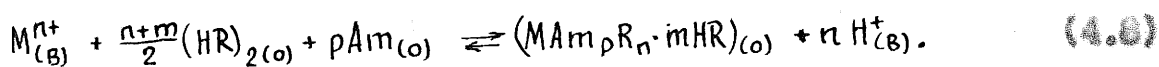
$$\lg C_{M(o)} = z \lg C_{M(b)} + K \quad (4.7)$$

и позволит определить степень полимеризации комплекса в органической фазе по наклону билогарифмической зависимости  $C_{M(o)}$  от  $C_{M(b)}$ .

Мы исследовали зависимость  $\lg C_{M(o)}$  от  $\lg C_{M(b)}$  при экстракции металлов как в виде простых, так и смешанных аминных комплексов. С этой целью исследовали зависимость  $\lg D$  - pH при различных исходных концентрациях металлов. Из данных, полученных при постоянном pH, рассчитывали зависимость  $\lg C_{M(o)}$  от  $\lg C_{M(b)}$ . Полученные данные приведены на рисунках 4.14 и 4.15.

Как следует из приведенных данных, большинство из исследованных металлов в условиях малых концентраций ( $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  моль/л) экстрагируются каприновой кислотой в гептан в виде мономерных комплексов. Кадмий (рис. 4.15А) экстрагируется в виде смеси мономера и димера, а медь (рис. 4.24Г) - в димерном состоянии. Что касается смешанных комплексов, то они в тех же условиях находятся в мономерном виде. Подобное отмечалось также в [193].

В отсутствие димеризации комплексов в органической фазе уравнение (4.2) упростится



Соответствующая константа экстракции будет равна:

$$K_{ex} = [MAm_pR_n \cdot mHR]_{(o)} \cdot [H^+]_{(b)}^n \cdot [M^{n+}]_{(b)}^{-1} \cdot [(HR)_2]_{(o)}^{-\frac{n+m}{2}} \cdot [Am]_{(o)}^{-p} \quad (4.9)$$

Если принять, что  $[MAm_pR_n \cdot mHR]_{(o)} = C_{M(o)}$  и  $[M^{n+}]_{(b)} = C_{M(b)} \cdot \gamma_{M(b)}$ ,

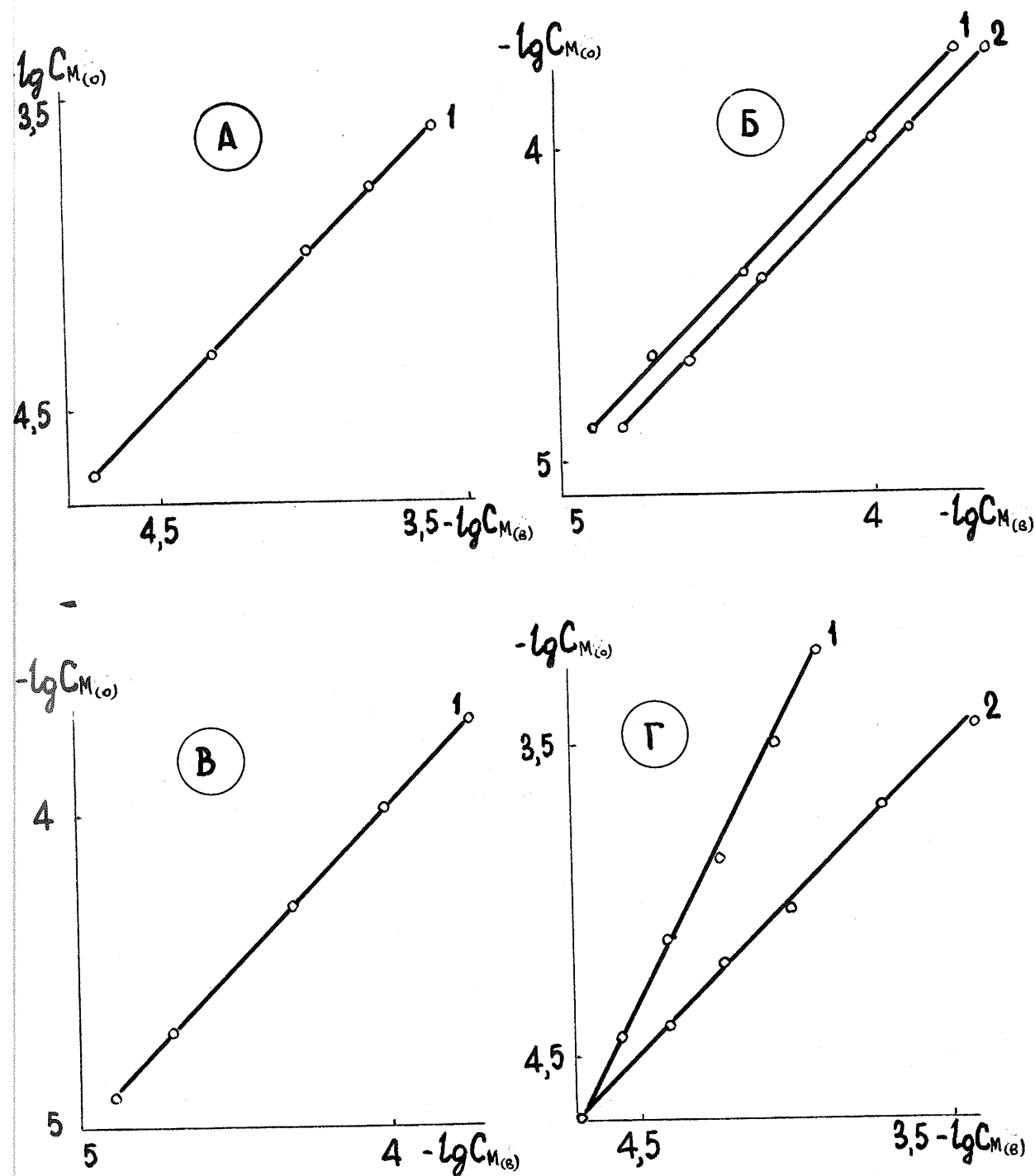


Рис. 4.14. Зависимость  $\lg C_{M(o)} - \lg C_{M(e)}$  при экстракции каприна-  
тов (1) и пирдинкапринатов (2) марганца (А), кобаль-  
та (Б), никеля (В) и меди (Г).

$P_{\text{равн.}} = 6,0$  (А); 5,9 (В); 5,7 (Б1); 5,2 (Б2); 4,7 (Г1) и 4,2 (Г2)

$V_{(o)} = V_{(e)} = 10$  мл.

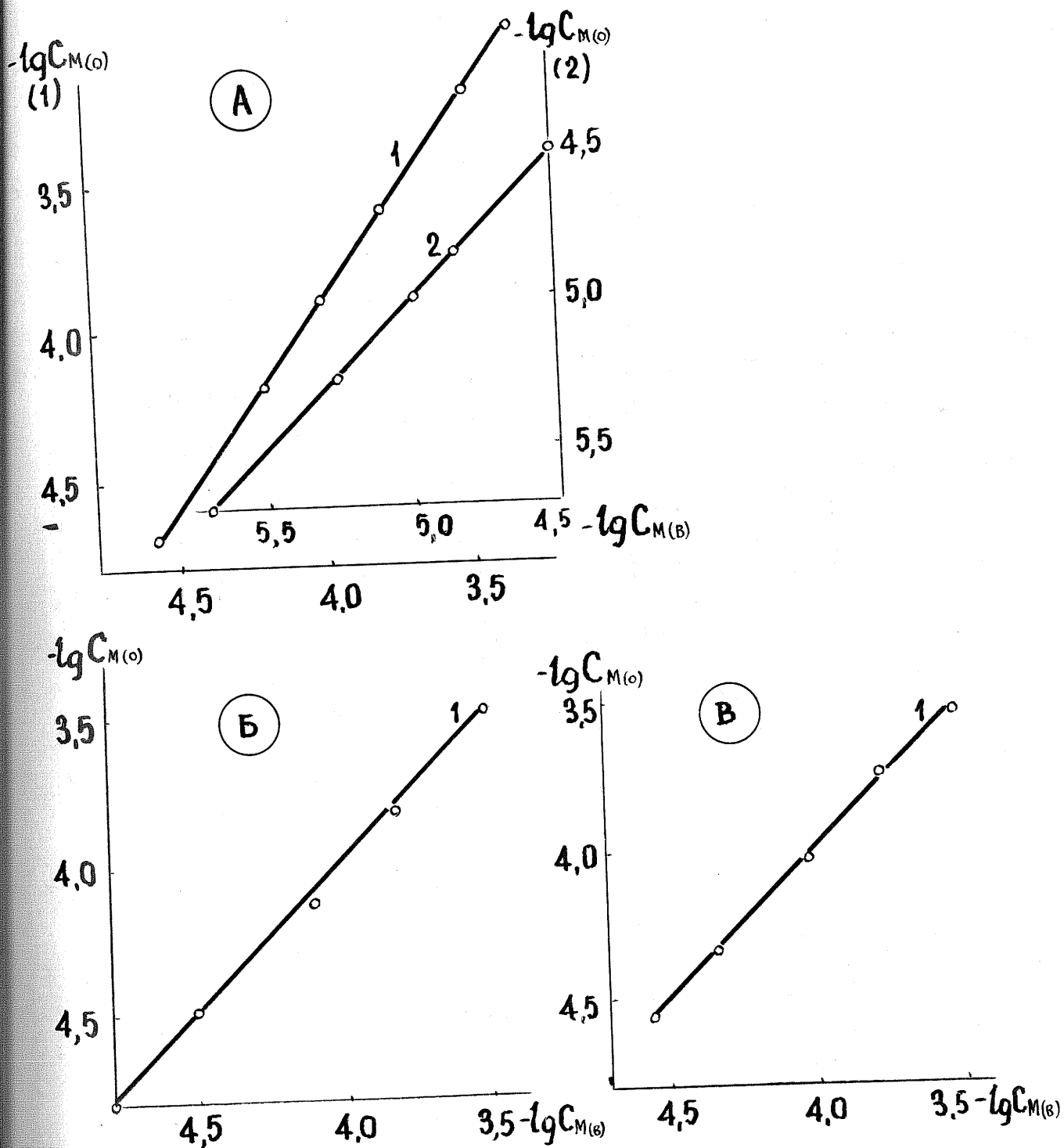


Рис. 4.15. Зависимость  $\lg C_{M(o)} - \lg C_{M(B)}$  при экстракции каприна-  
тов (1) и фенантролинкаприната (2) кальция (А), цинка  
(Б) и свинца (В).

$R_{\text{равн.}} = 5,3 \text{ (B1)}; 5,2 \text{ (A1)}; 3,9 \text{ (B)} \text{ и } 3,6 \text{ (A2)}.$

$V_{(o)} = V_{(B)} = 10 \text{ мл.}$



тогда  $[MAm_p R_n \cdot m HR]_o \cdot C_{M(o)}^{-1} = D$  и уравнение (4.9) примет вид:

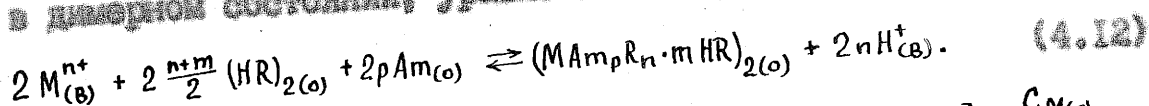
$$K_{ex} = D \cdot [H^+]_{(o)}^n \cdot \gamma_{M(o)}^{-1} \cdot [(HR)_2]_{(o)}^{-\frac{n+m}{2}} \cdot [Am]_{(o)}^{-p}. \quad (4.10)$$

После логарифмирования и преобразования уравнения (4.10) получим

$$\lg D = \frac{n+m}{2} \lg [(HR)_2]_{(o)} + p \lg [Am]_{(o)} + \lg K_{ex} + \lg \gamma_{M(o)} + n pH. \quad (4.11)$$

Если экстракция проводится при постоянном pH,  $\gamma_{M(o)}$  будет также постоянной величиной. Тогда при постоянной концентрации одного из лигандов логарифм коэффициента распределения является линейной функцией концентрации другого лиганда и позволяет по наклону зависимости  $\lg D - \lg C_L$  определить  $p$  а также  $\frac{n+m}{2}$ .

Если экстрагирующийся комплекс находится в органической фазе в димерном состоянии, уравнение экстракции будет иметь вид:



Константа экстракции после подстановки  $[(MAm_p R_n \cdot m HR)_2] = \frac{C_{M(o)}}{2}$

и  $[M^{n+}]_{(o)}^2 = C_{M(o)}^2 \cdot \gamma_{M(o)}^2$  получит вид:

$$K_{ex} = C_{M(o)} \cdot [H^+]_{(o)}^{2n} \cdot \left\{ 2 C_{M(o)}^2 \cdot \gamma_{M(o)}^2 \cdot [Am]_{(o)}^{2p} \cdot [(HR)_2]_{(o)}^{2 \frac{n+m}{2}} \right\}^{-1}, \quad (4.13)$$

или

$$K_{ex} = D \cdot [H^+]_{(o)}^{2n} \cdot \left\{ 2 C_{M(o)} \cdot \gamma_{M(o)}^2 \cdot [Am]_{(o)}^{2p} \cdot [(HR)_2]_{(o)}^{2 \frac{n+m}{2}} \right\}^{-1}. \quad (4.14)$$

При равенстве объемов органической и водной фаз

$$D = (C_{M_{общ.}} - C_{M(o)}) C_{M(o)}^{-1}, \quad (4.15)$$

откуда  $C_{M(o)} = C_{M_{общ.}} (D+1)$ .

После подстановки  $C_{M(o)}$  из уравнения (4.16), уравнение (4.14)

преобразуется в

$$K_{ex} = D(D+1) \cdot [H^+]_{(o)}^{2n} \left\{ 2 C_{M_{общ.}} \cdot \gamma_{M(o)}^2 \cdot [(HR)_2]_{(o)}^{2 \frac{n+m}{2}} \cdot [Am]_{(o)}^{2p} \right\}^{-1} \quad (4.17)$$

После логарифмирования и преобразования уравнения (4.17) получим:

$$\lg D + \lg(D+1) = 2 \frac{n+m}{2} \lg [(HR)_2]_{(o)} + 2p \lg [Am]_{(o)} + 2n pH + \lg C_{M_{общ.}} + 2 \lg \gamma_{M(o)} + \lg K_{ex} + \lg 2. \quad (4.18)$$

Если экстракция металла проводить при постоянном  $pH$  и концентрации одного из лигандов и постоянной общей концентрации металла, уравнение (4.18) будет представлять собой линейную зависимость  $\lg D + \lg(D+1)$  от  $\lg C_L$ , позволяющую находить число лигандов ( $p$  или  $\frac{n+m}{2}$ ), принимающих участие в реакции комплексообразования. При  $D > 8$  можно принять  $\lg D + \lg(D+1)$  равным  $2 \lg D$  и определить число лигандов по зависимости  $\lg D - \lg C_L$ , как и в случае отсутствия димеризации комплексов.

При постоянных концентрациях лигандов, что достигается в области низких  $pH$ , где экстракция комплексов незначительна и  $C_L \gg C_{Mc}$ , уравнения (4.11) и (4.18) дают возможность также по наклону билогарифмической зависимости  $\lg D - pH$  (или  $\lg D + \lg(D+1) - 2pH$ ) определить число отщепляемых в процессе комплексообразования протонов.

При определении соотношения металл:амин в смешанных комплексах необходимо учитывать, что металл хорошо экстрагируется и в виде бинарного комплекса, каприната. Поэтому определение  $p$  можно проводить либо используя разность коэффициентов распределения смешанных и бинарных комплексов, либо фотометрированием окрашенных экстрактов (если спектры поглощения экстрактов капринатов и аминокапринатов заметно отличаются положением полос поглощения), принимая изменение оптической плотности экстрактов пропорциональным изменению коэффициента распределения экстрагирующихся соединений.

Анализ рисунков 4.6 - 4.13 показывает, что во всех случаях наклон восходящих участков экстракционных кривых близок двум. Это позволяет считать, что при экстракции как капринатов, так и аминокапринатов число отщепляемых при экстракции протонов равно заряду иона-комплексообразователя.

О соотношении реагирующих компонентов в экстрагирующихся комплексах можно судить по данным, приведенным на рисунках 4.16 - 4.23.

Марганец с каприновой кислотой (рис. 4.16) образует соединение с молярным отношением 1:4, а в присутствии пиридина и 1,10-фенантролина соотношение Mn:кислота равно 1:2. Образующиеся при этом смешанные комплексы отличаются спектрами поглощения, что позволяет определять соотношение Mn:амин по изменению оптической плотности экстрактов, которую мы измеряли при  $\lambda_{эфф.} = 296$  нм в случае пиридина и  $\lambda_{эфф.} = 346$  при исследовании фенантролинкапринатов. В состав комплекса  $Mn^{2+}$  и пиридин входят в соотношении 1:3, а комплексобразование  $Mn^{2+}$  с фенантролином в присутствии каприновой кислоты идет ступенчато с участием одной, а при избытке фенантролина - двух его молекул.

При экстракции  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  каприновой кислотой на 1 моль металла приходится меньшее число молей кислоты (рис. 4.17, 4.18). Соотношение компонентов в капринатах соответствует формулам  $CoR \cdot HR$  и  $NiR_2$ . В присутствии аминов комплексобразование проходит ступенчато, что подтверждается заметно отличающимися спектрами поглощения. В условиях избытка аминов экстрагируются соединения  $MBA_4R_2$ ,  $MPy_3R_2$  и  $MPhen_3R_2$ .

В зависимости от pH среды медь каприновой кислотой экстрагируется в виде соединений с молярными отношениями 1:3 (pH=4,5 - 6,8) и 1:2 (pH > 6,8). С учетом димеризации соотношение компонентов в экстрагирующихся в гептан комплексах может быть представлено как  $(CuR_2 \cdot HR)_2$  и  $(CuR_2)_2$ . Присоединение аминов, как и при экстракции кобальта и никеля, также проходит ступенчато и при избытке аминов экстрагируются комплексы состава  $CuBA_3R_2$ ,  $CuPhen_2R_2 \cdot 2HR$ . Соотношение Cu : пиридин в смешанном комплексе также зависит от pH: при

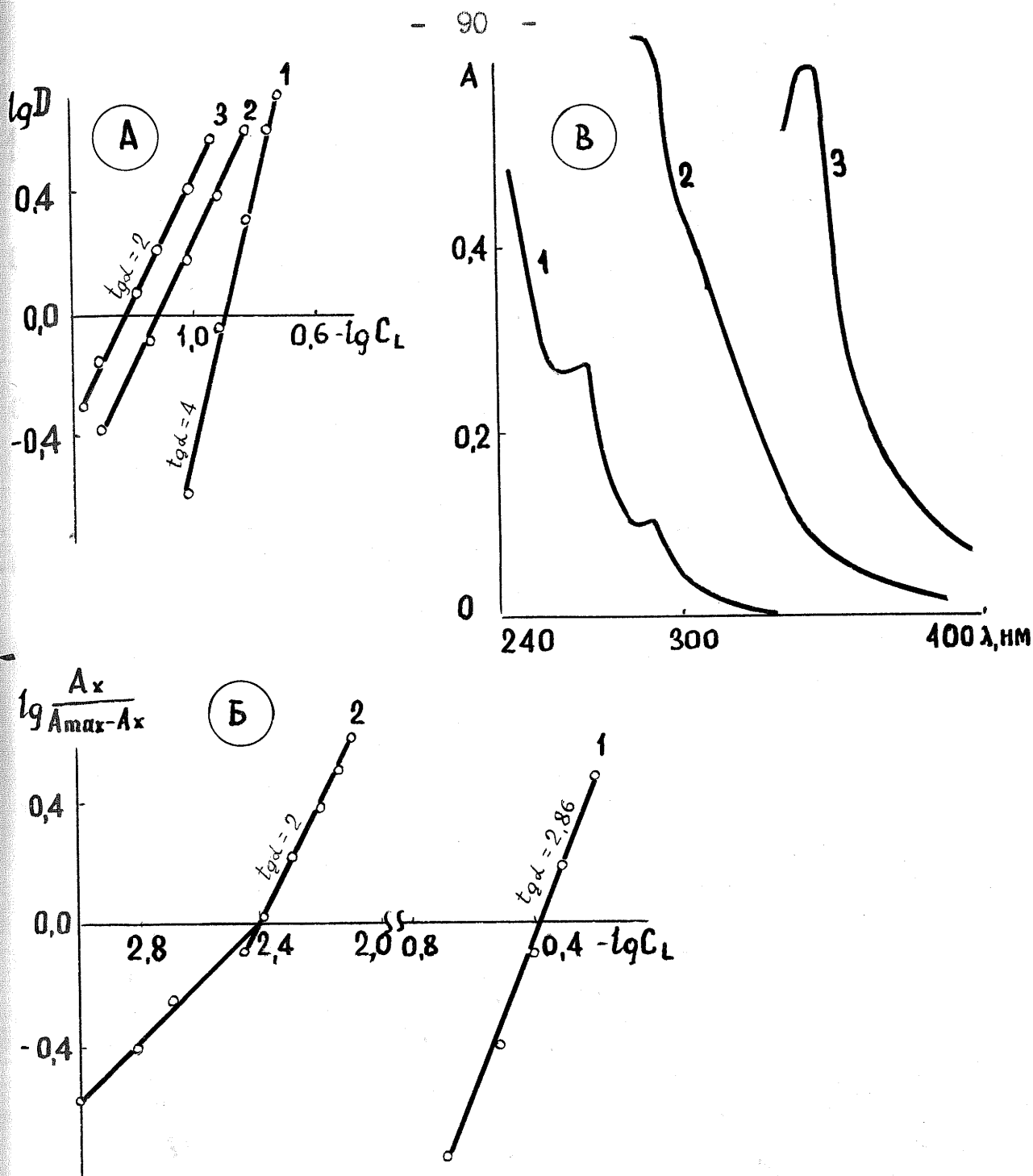


Рис. 4.16. Определение соотношения компонентов в комплексах марганца в гептане (А,Б). Спектры поглощения экстрактов комплексов в гептане (В).

Исходные концентрации:  $Mn^{2+}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  (А1 - 3),  $1 \cdot 10^{-3}$  (В3),  $2 \cdot 10^{-3}$  (В2),  $1 \cdot 10^{-2}$  (В1) и  $2 \cdot 10^{-2}$  (В1,2); каприновой кислоты (Б,В) - 1; пиридина (А2,В2) - 0,5; 1,10-фенантролина (А3,В3) -  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.  
 $pH_{рав.} = 7,3$  (А,Б) и  $7,1$  (В).  $V_{(o)} = V_{(B)} = 10$  мл.  $l = 1$  см (Б,В).



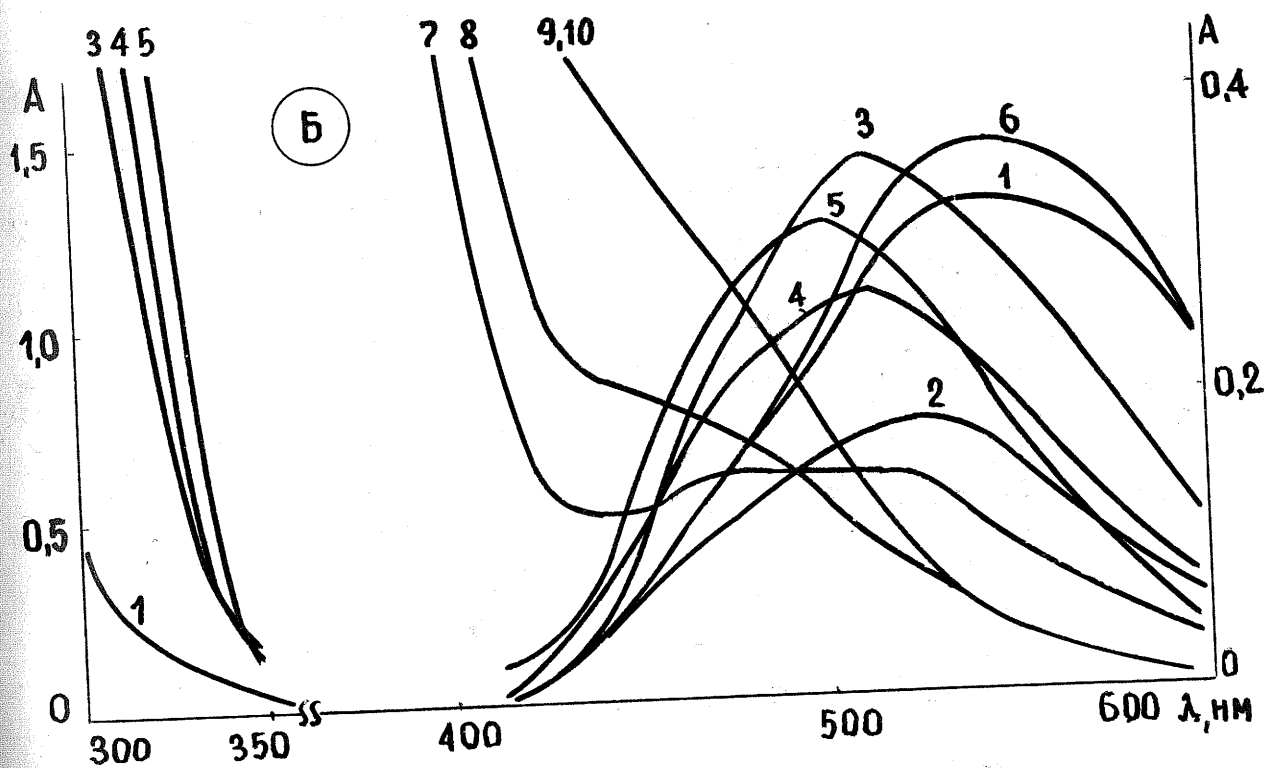
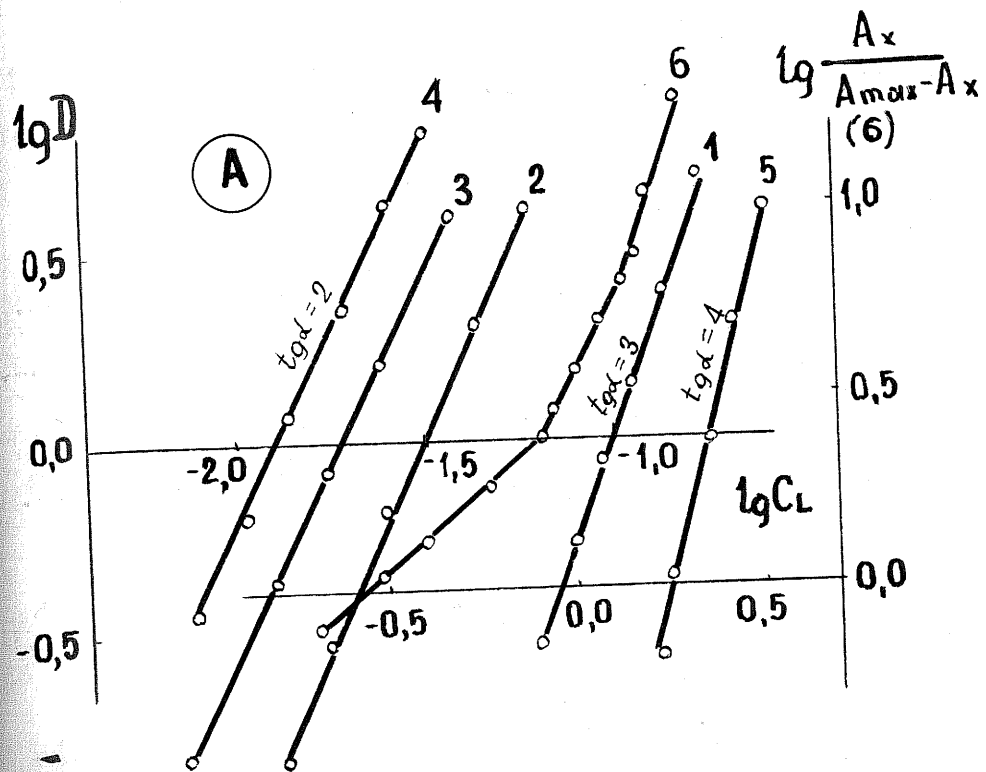


Рис. 4.17. Определение соотношения компонентов в комплексах ко-  
бальта в гептано (А). Спектры поглощения экстрактов  
комплексов в гептано (В).

комплексов в бензоле (B7).  
L - каприновая кислота (A1-4), пиридин (A6), бензиламин (A5).  
Исходные концентрации:  $\text{Co}^{2+}$  -  $3 \cdot 10^{-5}$  (A1-5),  $5 \cdot 10^{-3}$  (B7-10),  $1 \cdot 10^{-2}$  (A6, B1-6); каприновой кислоты - 0,1 (B2) и 1; пиридина - 0,5 (A2, B3), 1,0 (B4) и 2,5 (B5); бензиламина - 0,5 (A3, B6); 1,10-фенантролина -  $5 \cdot 10^{-3}$  (B7),  $1 \cdot 10^{-2}$  (B8),  $1,5 \cdot 10^{-2}$  (B9) и  $5 \cdot 10^{-2}$  (B10) моль/л.  
 $\text{pH}_{\text{равн.}}$  = 5,4 (A5); 7,0 (B3); 7,2 (A1, 2, 6, B1, 2, 5); 7,4 (A3, 4) и 7,8 (B9).



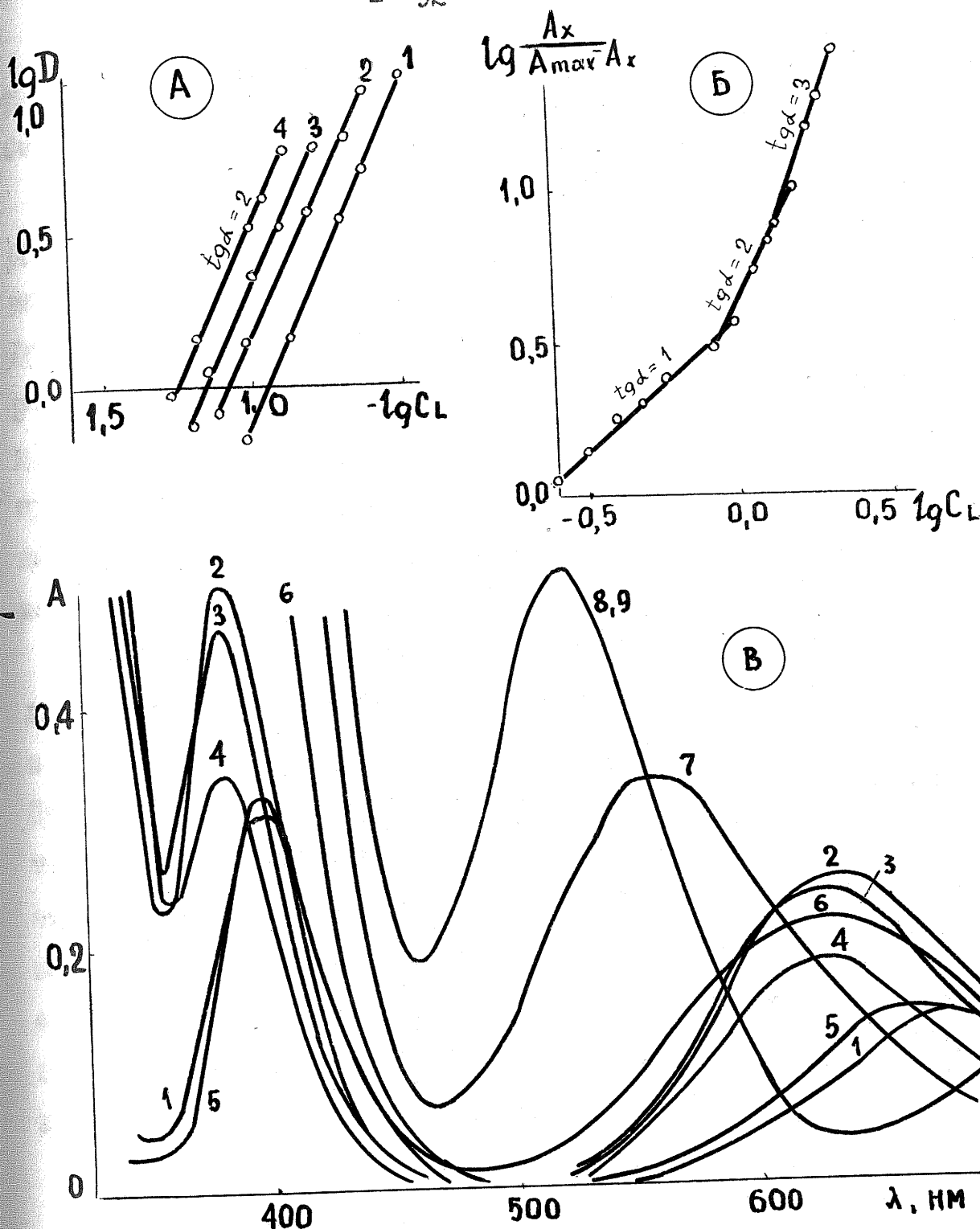


Рис. 4.18. Определение соотношения компонентов в комплексах никеля в гептане А, Б). Спектры поглощения экстрактов комплексов в гептане (В).

Л - каприновая кислота (А1-4), пиридин (Б). Исходные концентрации:  $\text{Ni}^{2+}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  (А1-4),  $2 \cdot 10^{-2}$  (Б),  $3 \cdot 10^{-2}$  (В1-5) и  $4 \cdot 10^{-2}$  (В6-9); каприновой кислоты - 1,0 (Б, В); пиридина - 0,5 (А2, В2), 1,0 (В3) и 2,5 (В4); бензиламина - 0,5 (А3, В5); 1,10-фенантролина - 0,04 (В6, А4), 0,08 (В7), 0,12 (В8) и 0,2 (В9) моль/л.  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  = 7,3 (В1, 3-5); 7,2 (В6-9); 7,1 (В1); 7,0 (А1-4) и 6,7 (В2).  $V_{(a)} = V_{(b)} = 10$  мл.

$pH = 4,1 - 6,8$  экстрагируется соединение  $CuPy_2R_2$ , а при  $pH > 6,8$  -  $CuPy_2R_2$  (рис. 4.19).

Кадмий и цинк (рис. 4.20, 4.21) каприновой кислотой экстрагируется при соотношении  $M:HR = 1:4$ . Учитывая частичную димеризацию комплексов кадмия, состав комплексов можно представить формулами  $ZnR_2 \cdot 2HR$ ,  $CdR_2 \cdot 2HR$  и  $(CdR_2 \cdot 2HR)_2$ . В присутствии пиридина цинк экстрагируется в виде соединения  $ZnPy_2R_2$ , а кадмий образует 2 смешанных комплекса: при  $pH < 5,5$  экстрагируется соединение  $CdPyR_2 \cdot HR$ , а при экстракции из менее кислой среды в гептан переходит соединение  $CdPy_2R_2$ . При наличии в органической фазе бензиламина кадмий экстрагируется в виде соединения  $CoBA_2R_2$ .

Так как фенантролиновые комплексы кадмия и цинка являются достаточно прочными, соотношение металла : 1,10-фенантролин, как и для кобальта, никеля и меди, мы устанавливали методом насыщения. При этом в отличие от кобальта, никеля и меди, состав которых устанавливали по изменению оптических свойств экстрактов, измеряли атомное поглощение цинка и кадмия после сжигания экстрактов. Данные рисунков 4.20 и 4.21 показывают, что если кадмий экстрагируется в виде соединения  $CdPhen_2R_2$ , то для цинка характерно образование двух соединений: при  $pH > 5,2$  в органическую фазу переходит комплекс  $ZnPhen_2R_2$ , а при экстракции из более кислой среды -  $ZnPhenR_2 \cdot 2HR$ .

Экстрагирующееся в гептан соединение свинца с каприновой кислотой имеет молярное соотношение 1:2. В присутствии пиридина в органическую фазу переходит комплекс состава  $PbPy_2R_2$ , а с 1,10-фенантролином -  $PbPhen_2R_2$  (рис. 4.21B).

Если принять координационные числа  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  равные 4, а  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  - 6, то по результатам изучения состава комплексов видно, что экстрагирующиеся каприматы меди,

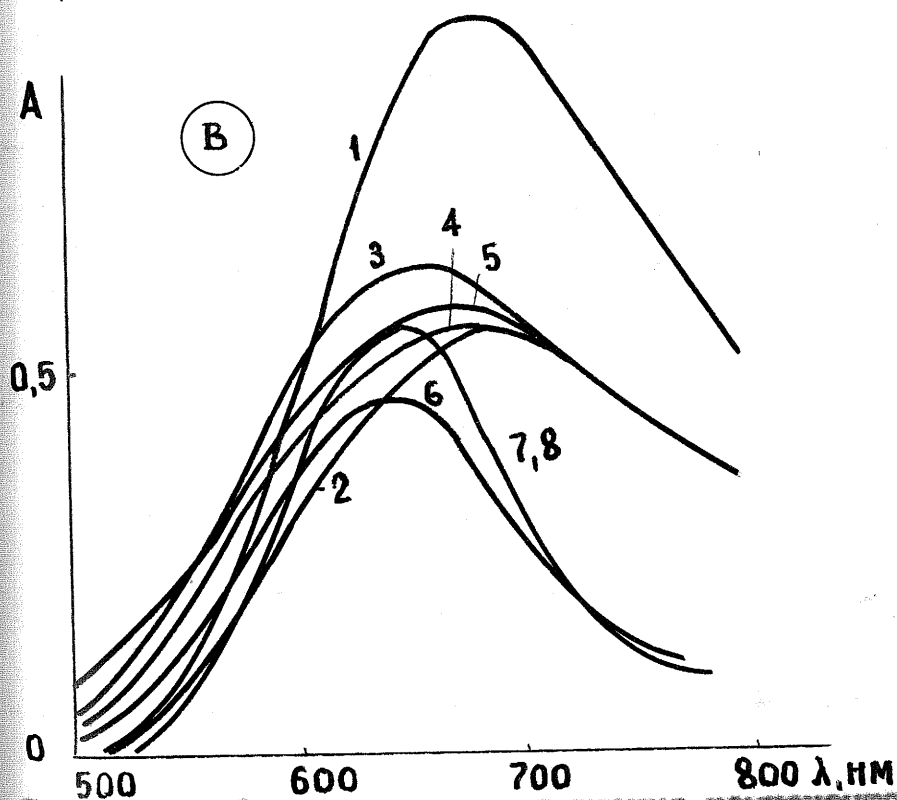
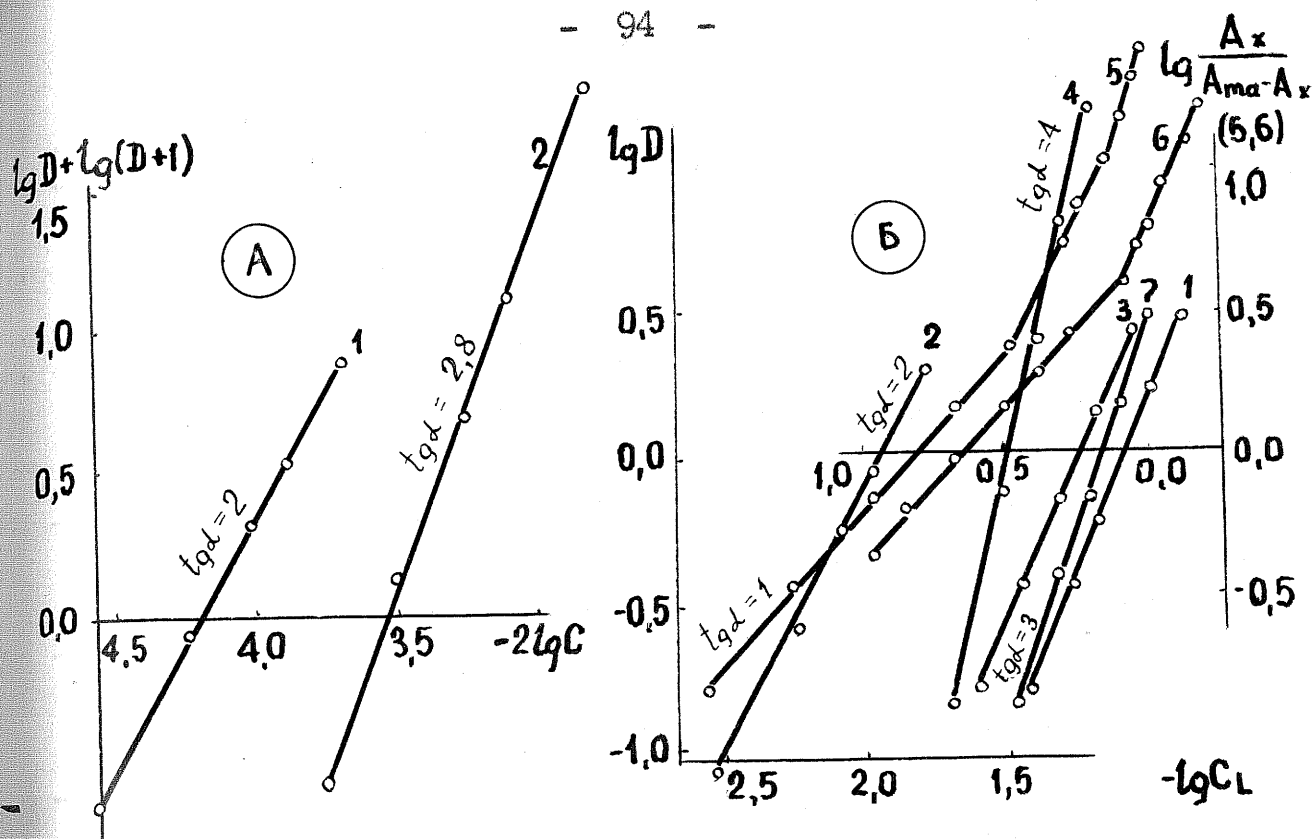


Рис. 4.19. Определение соотношения компонентов в комплексах меди в гептане (А,Б). Спектры поглощения экстрактов комплексов в гептане (В). 1 - каприновая кислота (А,В1-4), пиридин (В5,6), бензиламин (В7). Исходные концентрации:  $\text{Cu}^{2+}$  -  $3 \cdot 10^{-5}$  (А,В1-4,7),  $5 \cdot 10^{-3}$  (В) и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  (В5,6); каприновой кислоты - 1,0 (А,В1-4,7),  $5 \cdot 10^{-3}$  (В) и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  (В5,6); каприновой кислоты - 1,0 (А,В1-4,7); пиридина - (В1,2,В3,4), бензиламина (В3,В5) - 0,5; 1,10-фенантролина - 0,05 (В4,В8), 0,01 (В7) и 0,005 (В6) моль/л.  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  = 6,2 (А1,В1,В1,6,В1); 7,2 (В3-5,В2,4,6-9); 7,5 (А2); 7,8 (В2).

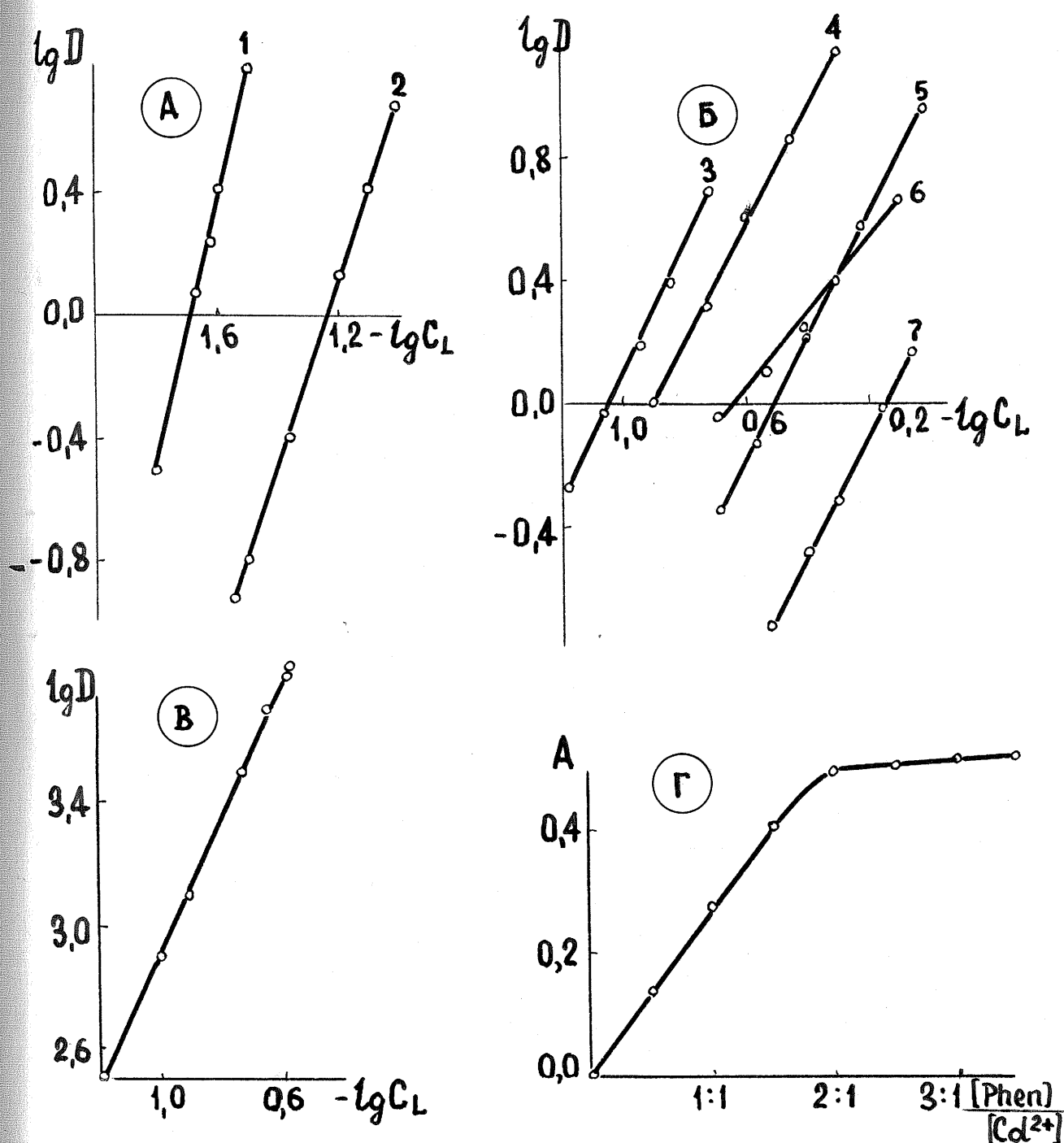


Рис. 4.20. Определение соотношения компонентов в комплексах кадмия в гептано.

L – каприновая кислота (1-3,5,7), пиридин (6,8), бензиламин (7).  
Исходные концентрации:  $Cd^{2+}$  –  $4 \cdot 10^{-6}$  (2-7,Г),  $2 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $1 \cdot 10^{-3}$  (8); каприновой кислоты – 1,0 (6-8), пиридина (2,3), бензиламина (5) – 0,5; 1,10-фенантролина (7) – 0,05 моль/л.

$n_{равн.} = 7,0(1,3); 6,0(8), 5,2(7)$  и  $4,8(2,5-7,Г)$ .  $V_{(e)} = V_{(B)} = 10$  мл.

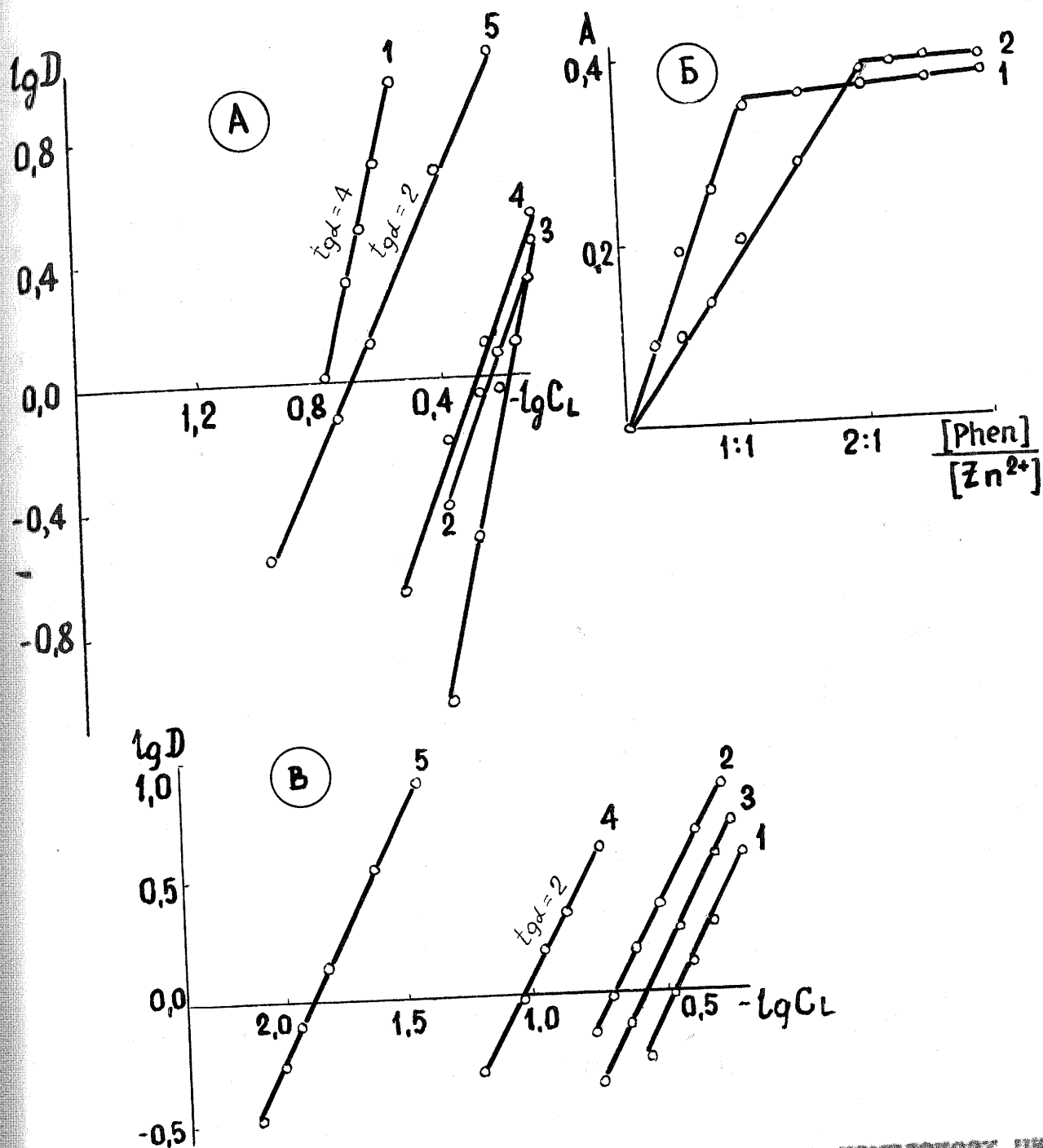


Рис. 4.21. Определение соотношения компонентов в комплексах цинка (А,В) и свинца (В) в гептане.

L - каприновая кислота (А1-4, В1-3), пиридин (А5, В4), 1,10-фенантролин (В5). Исходные концентрации:  $Zn^{2+} - 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $Pb^{2+} - 2 \cdot 10^{-5}$ ; каприновой кислоты (А5, В4, 5) - 1,0; пиридина (А2, В2) - 0,5; 1,10-фенантролина (А4, 5, В3) - 0,05 моль/л.  $pH_{равн.} = 6,0$  (А1), 5,2 (А4, В2), 5,0 (А2), 4,9 (В2, А5), 4,8 (А3, В1), 4,6 (В1), 4,1 (В3), 3,8 (В5) и 3,7 (В6).  $V_{(a)} = V_{(B)} = 10$  мл.



кобальта, никеля и свинца являются "координационно ненасыщенными". Так как участие донорно-инертных молекул гептана в образовании комплексов маловероятно, можно допустить, что экстрагирующиеся комплексы содержат в своем составе координационно-связанную воду, которая, вероятно, блокирована молекулами каприновой кислоты.

Мы попытались определить наличие воды в экстрагирующихся "координационно-ненасыщенных" комплексах. Использовали бесцветные экстракты каприната свинца. Кроме того, для сравнения, определяли воду в экстрактах "координационно-насыщенных" капринатов цинка и кадмия. Установлено ( $P = 0,95$ ;  $n = 6$ ), что 1 М раствор каприновой кислоты в гептане после встряхивания с водной фазой содержит  $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  моль/л воды. Такое же содержание воды и в экстрактах капринатов цинка и кадмия, содержащих 0,03 моль/л металлов. При экстракции 0,03 М каприната свинца концентрация воды в экстракте повышается до  $(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$  моль/л. Таким образом, за вычетом "холостого опыта" в экстракте на 1 моль свинца приходится 2 моль воды. Это позволяет полагать об отсутствии воды в составе капринатов кадмия и цинка и экстракции аквакаприната свинца  $Pb(H_2O)_2R_2$ . Можно допустить, что молекулы воды входят в состав и других "координационно-ненасыщенных" капринатов и аминокапринатов.

Учитывая высокую прочность фенантролиновых комплексов металлов а также бидентатность 1,10-фенантролина, можно считать, что в экстрагирующихся смешанных комплексах с фенантролином внутренняя координационная сфера занята фенантролином и экстрагирующиеся соединения являются ионными ассоциатами. Известно [22], что экстракция ионных ассоциатов возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости неводного растворителя. В связи с этим представляло интерес применить для экстракции фенантролинкапринатов растворители с высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве та-

ного растворителя была использована смесь гептана с нитробензолом [229, 230]. Исследования показали, что при экстракции металлов каприновой кислотой в присутствии 1,10-фенантролина в смесь гептана и нитробензола коэффициент распределения металла заметно увеличивается с ростом содержания в смеси растворителей нитробензола (рис. 4.22). Вилегарифическая зависимость коэффициента распределения металлов от концентрации нитробензола дает для фенантролин-капринатов кобальта и никеля наклон равен 3, а для ионных ассоциатов кадмия, свинца и меди - 2 (рис. 4.22В). Таким образом ионные ассоциаты металлов с фенантролином и каприновой кислотой сольватируются соответственно тремя и двумя молекулами нитробензола.

Введение нитробензола является эффективным приемом повышения экстракции металлов каприновой кислотой в присутствии 1,10-фенантролина. Следует отметить, что с увеличением содержания нитробензола в смеси растворителей уменьшается аналитический сигнал металлов при плазменном атомно-абсорбционном спектрофотометрировании экстрактов. Это, вероятно, обусловлено повышением вязкости растворителя, поэтому в качестве оптимальной нами выбрана смесь гептана и нитробензола в объемном соотношении 5:1.

Исследование экстракции металлов каприновой кислотой в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина (рис. 4.23, табл. 4.4) показало высокую эффективность такой системы. Как правило, достигаются более высокие, по сравнению с каприновой кислотой и аминами в гептане, коэффициенты распределения металлов. Кроме того, наблюдается заметный сдвиг экстракционных кривых в более кислую область pH, достигающий в отдельных случаях двух единиц pH. Исключение наблюдается лишь для меди. В этом случае кривая экстракции фенантролин-каприната сдвигается по сравнению

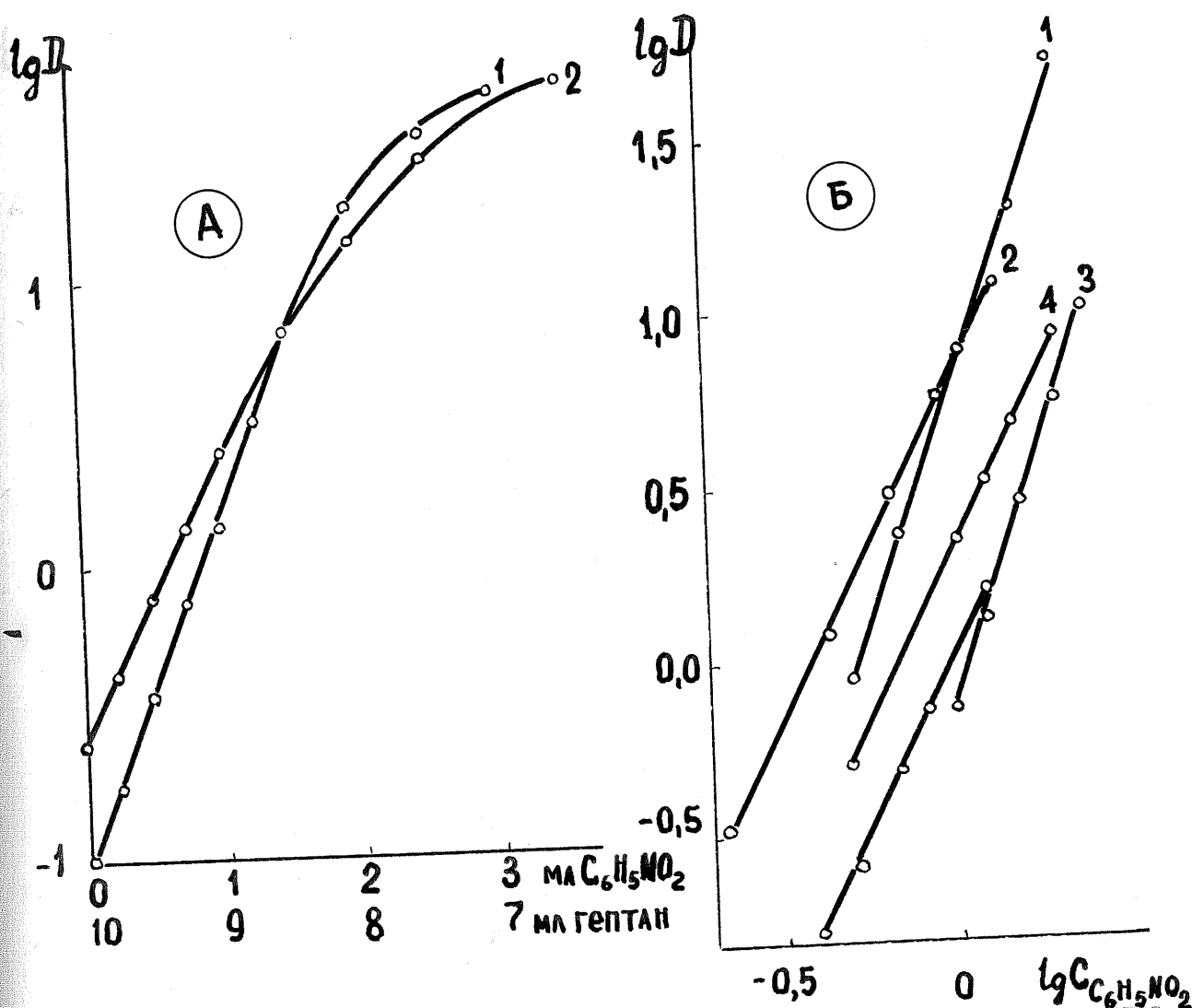


Рис. 4.22. Влияние нитробензола на экстракцию фенантрелин-каприна-  
тов металлов: А1, В1 - никеля; А2, В2 - свинца; В3 - ко-  
бальта; В4 - кадмия; В5 - меди.

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1,0;  
1,10-фенантрелина - 0,02; никеля, кобальта, свинца,  
меди -  $2 \cdot 10^{-5}$ ; кадмия -  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

$\text{pH}_{\text{равн.}}$  = 4,0 (А2, В2), 4,7 (В4), 5,0 (А1, В1, В3), 5,3  
(В5).  $V_{(o)} = V_{(в)} = 10$  мл.

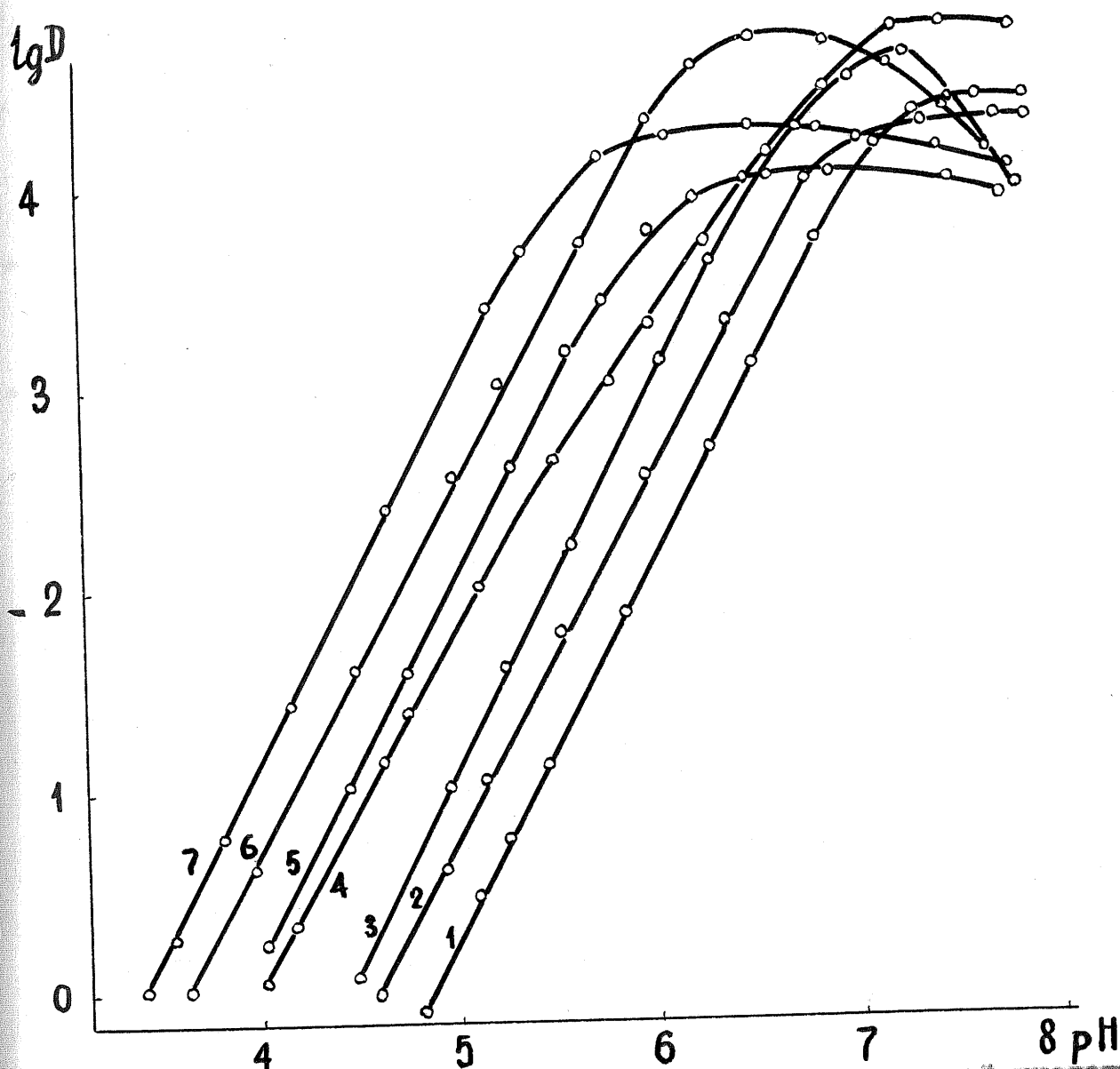


Рис. 4.23. Экстракция металлов растворами каприновой кислоты в смеси (3:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина.  
1-кобальт, 2-медь, 3-цинк, 4-никель, 5-марганец, 6-кадмий, 7-свинец.

Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1,0;  
1,10-фенантролина - 0,3(1,3,4) и 0,2(2,5-7);  $Pb^{2+}$ ,  
 $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  - 0,06;  $Mn^{2+}$  - 0,04  
моль/л.  $V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.



Таблица 4.4

Экстракция металлов I и II растворами каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина ( $P = 0,95$ ;  $n = 6$ )

Катион металла	$pH_{50}$	Интервал pH макс- : минимальной экстракции	$D_{max} \cdot 10^{-3}$
Mn <sup>2+</sup>	3,9	6,5 - 7,5	$10,2 \pm 0,6$
Co <sup>2+</sup>	4,9	7,3 - 7,7	$25,2 \pm 0,9$
Ni <sup>2+</sup>	4,0	7,2 - 7,6	$62,1 \pm 1,3$
Cu <sup>2+</sup>	4,6	7,1 - 7,6	$19,5 \pm 0,8$
Zn <sup>2+</sup>	4,4	7,1 - 7,3	$40,0 \pm 1,0$
Cd <sup>2+</sup>	3,7	6,2 - 7,2	$60,0 \pm 1,1$
Pb <sup>2+</sup>	3,4	6,8 - 7,3	$23,9 \pm 0,7$

с кривыми для других экстракционных систем в область более высоких значений pH. Заметим также, что при экстракции капринатов или пиридинкапринатов замена растворителя, гептана, на смесь (5:1) гептана и нитробензола практически не влияет на характер экстракции металла (рис. 4.7, 4.10, 4.11).

Изменение экстракции фенантролинкапринатов с повышением полярности органического растворителя в отличие от капринатов и пиридинкапринатов подтверждает предположение о том, что в отличие от разнолигандных комплексов - пиридинкапринатов или бензиламинкапринатов в присутствии 1,10-фенантролина экстрагируются только ассоциаты.

Как уже отмечалось, при переходе от каприновой к  $\alpha$ -бромкаприновой кислоте характер экстракции металлов изменяется. Уменьшение коэффициента распределения металла при этом обуславливается



увеличением силы кислоты и ослаблением связи металл-кислота. В случае ионных ассоциатов анион кислоты находится во внешней сфере комплекса, непосредственно с металлом не связан, поэтому уменьшение экстракции не должно иметь места. В связи с этим экстракция фенантролинбромкаприлатов представляет большой интерес.

Так как для экстракции фенантролинкаприлатов лучшим растворителем оказалась смесь (5:1) гептана и нитробензола, ее же использовали в качестве растворителя и при экстракции фенантролинбромкаприлатов. Кривые экстракции металлов приведены на рисунке 4.24. Экстракция металлов происходит в области  $pH = 2 - 6$ , а коэффициенты распределения металлов достигают более высоких значений, чем в случае экстракции фенантролинкаприлатов (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Экстракция металлов растворами  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина ( $P = 0,95$ ;  $n = 6$ )

Катион металла	$pH_{50}$	Интервал $pH$ максим. : миним. экстракции	$D_{max} \cdot 10^{-3}$
$In^{2+}$	1,9	4,5 - 6,0	$27,1 \pm 0,6$
$Co^{2+}$	0,6	3,1 - 5,8	$46,6 \pm 1,1$
$Ni^{2+}$	0,4	3,0 - 5,8	$50,1 \pm 1,2$
$Cu^{2+}$	0,2	2,8 - 6,0	$58,0 \pm 1,2$
$Zn^{2+}$	0,7	3,0 - 5,8	$26,0 \pm 0,7$
$Cd^{2+}$	0,8	3,4 - 5,8	$62,0 \pm 1,3$
$Pb^{2+}$	1,3	3,6 - 6,1	$44,6 \pm 0,9$

Таким образом раствор  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина является наиболее эффективной из всех изученных экстракционных систем.

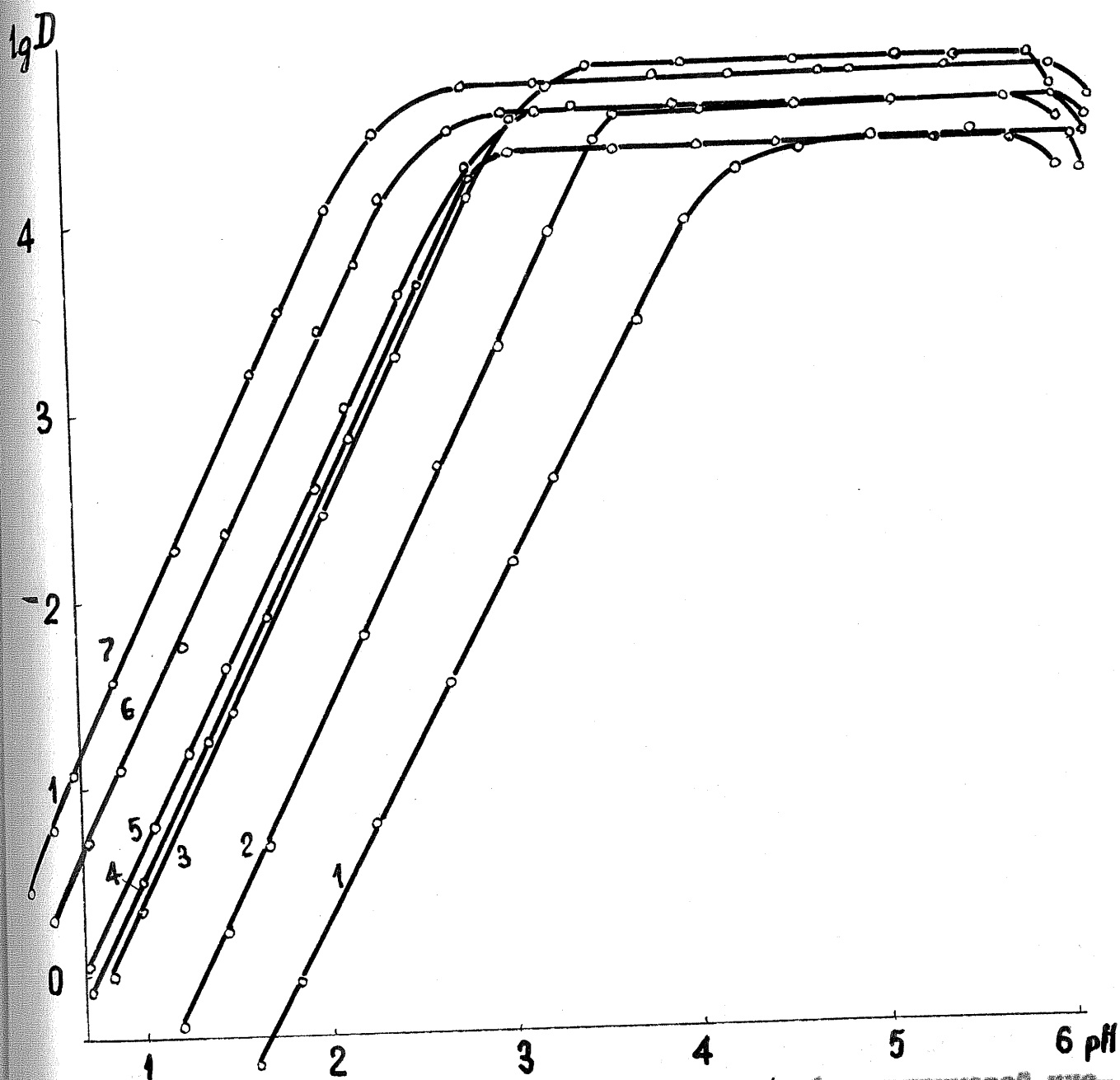


Рис. 4.24. Экстракция металлов растворами  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина.

1 -  $Mn^{2+}$ , 2 -  $Pb^{2+}$ , 3 -  $Cd^{2+}$ , 4 -  $Zn^{2+}$ , 5 -  $Co^{2+}$ , 6 -  $Ni^{2+}$ , 7 -  $Cu^{2+}$ . Исходные концентрации:  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты - 1,0;  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  - 0,08;  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  - 0,06;  $Cd^{2+}$  - 0,04; 1,10-фенантролина - 0,3 (5 - 7) и 0,2 (1 - 4) моль/л.  $V_{(o)} = V_{(в)} = 20$  мл.

На рисунках 4.25 - 4.29 приведены данные по определению соотношения компонентов в экстрагирующихся фенантролинбромкапринатах. Соотношение металла : кислота определяли по сдвигу равновесия экстракции. Для определения соотношения металл : фенантролин использовали различные методы. Так, количество молей алюминия, приходящееся на 1 моль металла в наименее прочных комплексах марганца и свинца (рис. 4.25Б) находили методом сдвига равновесия экстракции, а для остальных металлов использовали методы изомольных и изомольных серий. При этом экстракты комплексов кобальта и никеля непосредственно фотометрировали соответственно при 540 и 530 нм. Так как существенного отличия полос поглощения экстрактов фенантролинбромкаприната и бромкаприната меди не наблюдается (рис. 4.27), соотношение металл : фенантролин в комплексах меди, а также в бесцветных комплексах цинка и кадмия находили по изменению атомного поглощения при сжигании экстрактов (рис. 4.25В). В случае цинка и кадмия определение проводили также методом изомольных серий по изменению атомного поглощения экстрактов (рис. 4.26).

Сравнение спектров поглощения окрашенных капринатов и бромкапринатов, фенантролинкапринатов и фенантролинбромкапринатов (рис. 4.17Б, 4.18Б, 4.19 а также 4.27, 4.28А,Б) показывает, что при переходе от капринатов к бромкапринатам максимумы поглощения экстрактов сдвигаются в более коротковолновую область (для Со - 540 и 525 нм, Ni - 660 и 650 нм, для меди - 690 и 630 нм соответственно). В то же время максимумы поглощения экстрактов фенантролинкапринатов и фенантролинбромкапринатов кобальта, никеля и меди соответственно совпадают. Это является еще одним подтверждением того, что фенантролинкарбоксилаты являются конными ассоциатами.

Состав экстрагирующихся фенантролинбромкапринатов металлов,

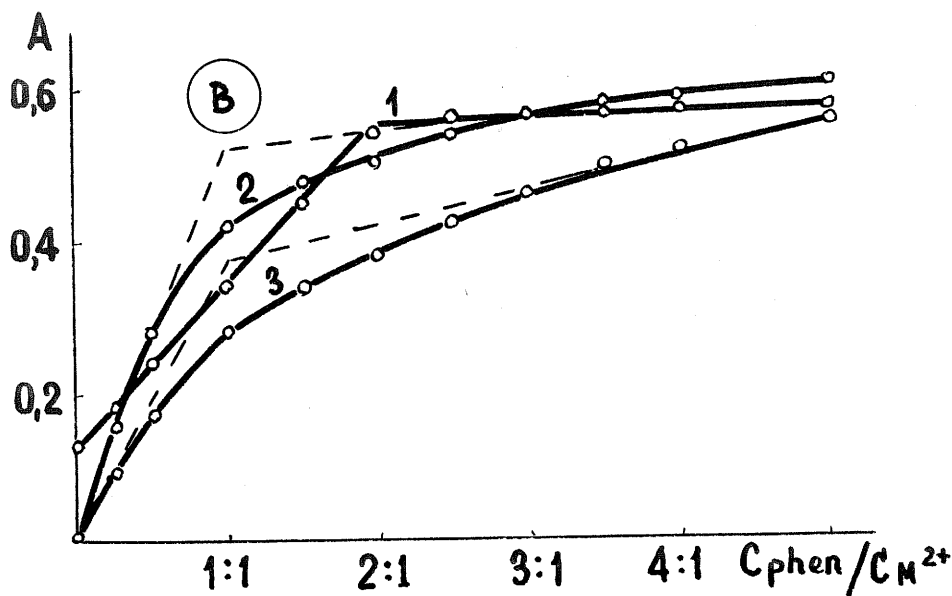
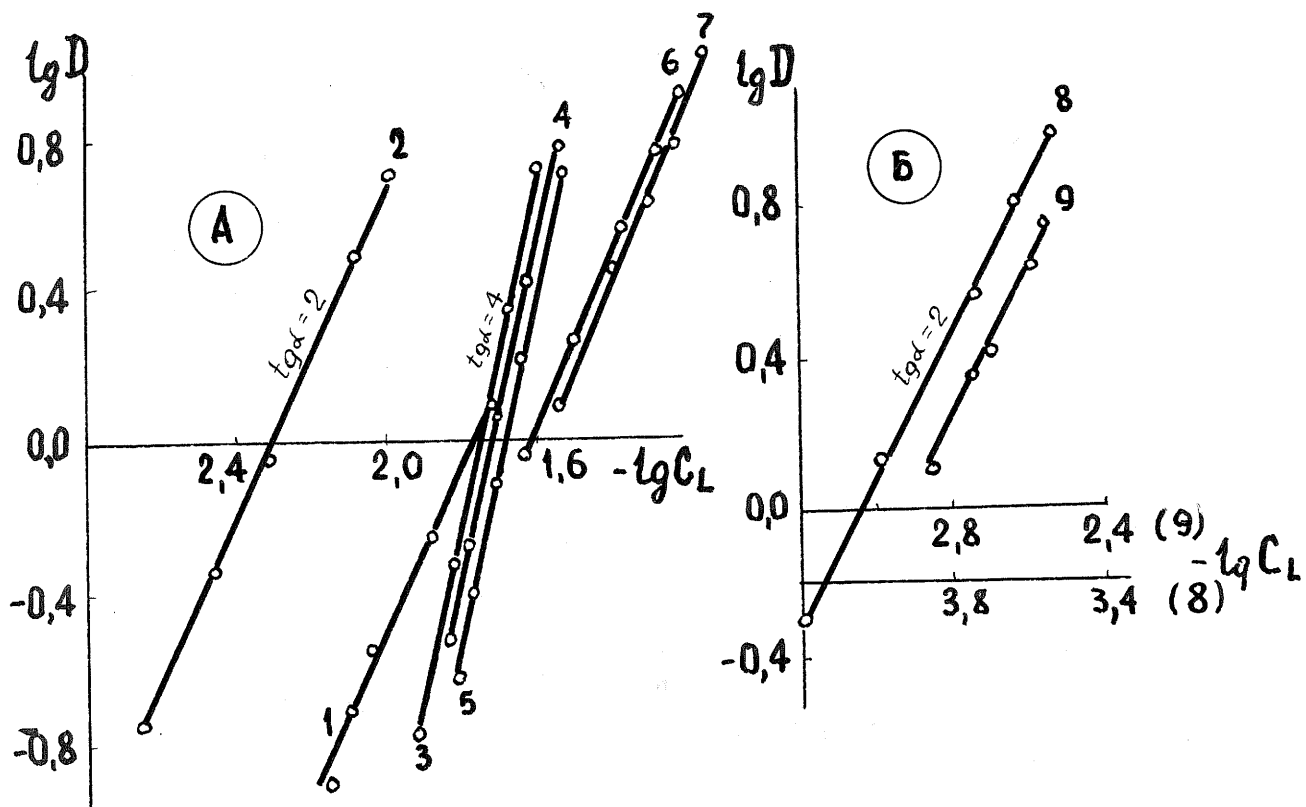


Рис. 4.25. Определение соотношения металла :  $\alpha$ -бромкаприновая кислота (А) и металл : фенантролин (Б, В).

А1, В8 - марганец; А2, В9 - свинец; А3, В1 - медь; А4, В2 - кадмий; А5, В3 - цинк; А6 - никель; А7 - кобальт. Исходные концентрации:  $Cd^{2+}$  -  $4 \cdot 10^{-5}$  (В) и  $1 \cdot 10^{-5}$  (А);  $Zn^{2+}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $Cu^{2+}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  (А) и  $2 \cdot 10^{-4}$  (В);  $Mn^{2+}$  -  $2 \cdot 10^{-4}$  (В) и  $4 \cdot 10^{-4}$  (А);  $Pb^{2+}$  -  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты (Б, В) - 0,25; 1,10-фенантролина (А) - 0,04 моль/л.  $pH_{равн.}$  = 2,6 (В9); 2,9 (В3); 3,1 (В8, В2); 4,0 (А3, 6, 7); 4,5 (А5); 4,9 (А2); 5,0 (А1) и 5,5 (А4).



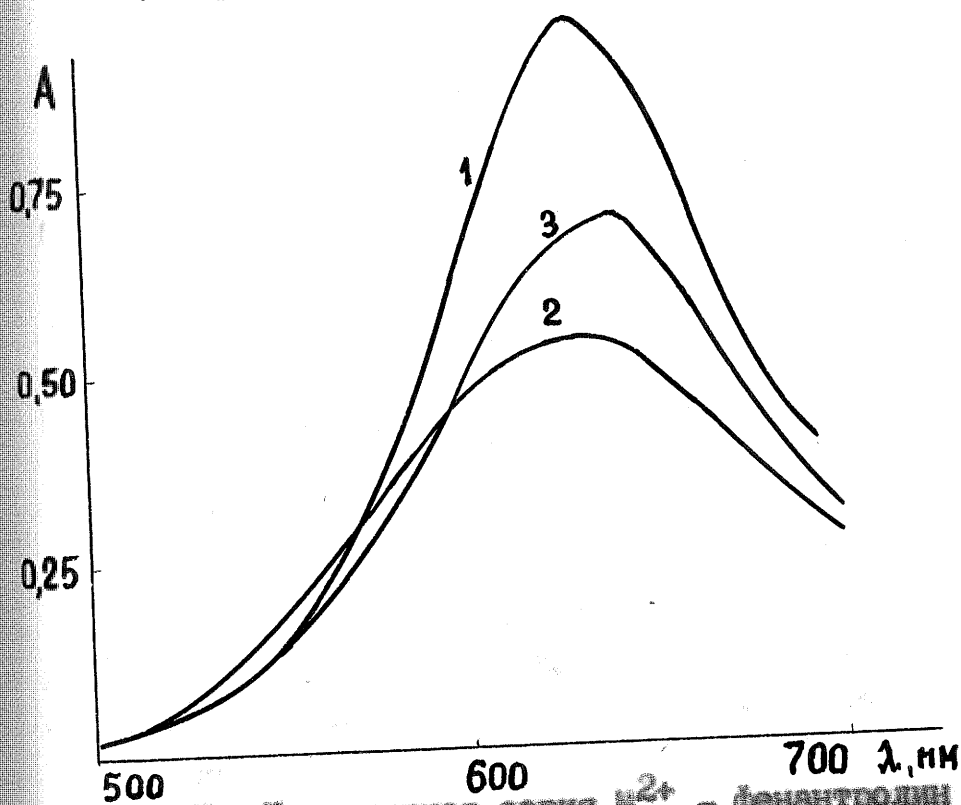
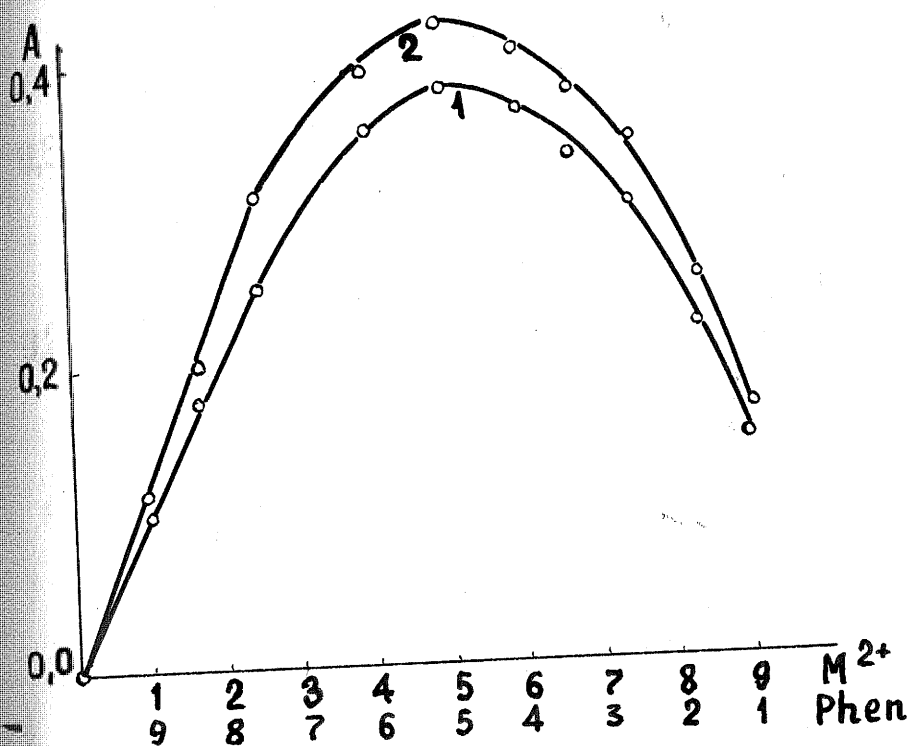


Рис. 4.26. Изомольная серия  $M^{2+}$  - фенантролин экстрагирующихся комплексов цинка (1) и кальция (2) с  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой и 1,10-фенантролином.

$C_{M^{2+}} + C_{phen} = 4 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $2 \cdot 10^{-5}$  (2) моль/л.

Рис. 4.27. Спектры поглощения комплексов меди с  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой и 1,10-фенантролином в смеси (5:1) гептана и нитробензола. Исходные концентрации:  $Cu^{2+}$  - 0,01; кислоты - 1,0; фенантролина - 0 (1), 0,01 (2) и 0,02 (3) моль/л. pH = 4,1.  $l = 1$  см.



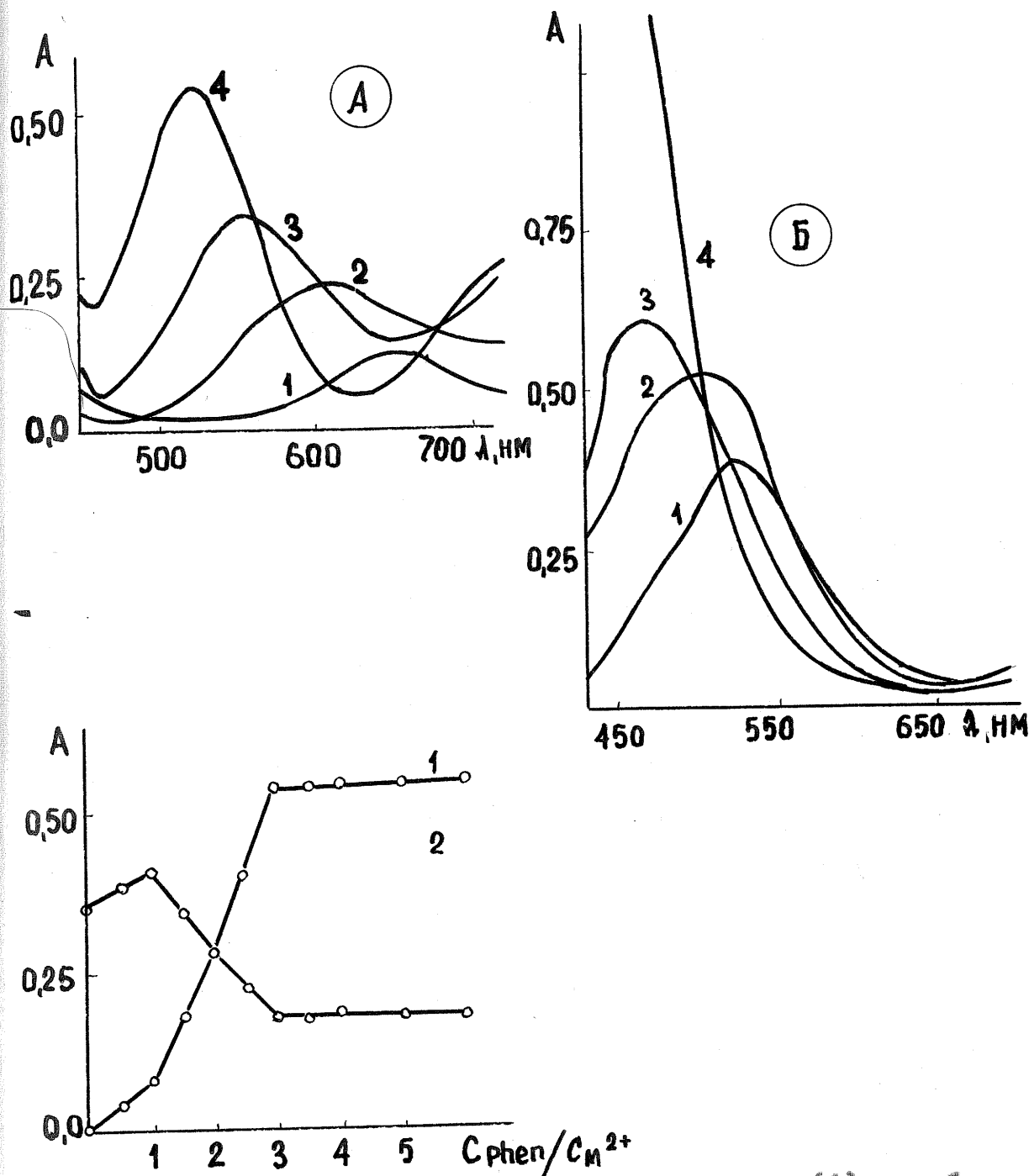
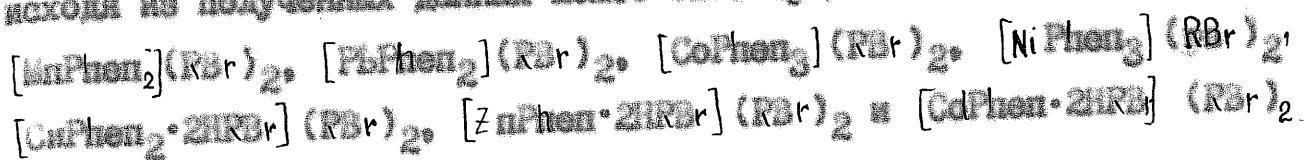


Рис. 4.28. Спектры поглощения комплексов никеля (А) и кобальта (Б) с 1,10-фенантролином и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой в смеси (5:1) гептана и нитробензола. Исходные концентрации:  $\text{Co}^{2+}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  -  $4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты - 1,0; 1,10-фенантролина - 0 (А1, Б1); 0,02 (Б2); 0,04 (А2, Б3); 0,06 (Б4); 0,08 (А3) и 0,12 (А4) моль/л.

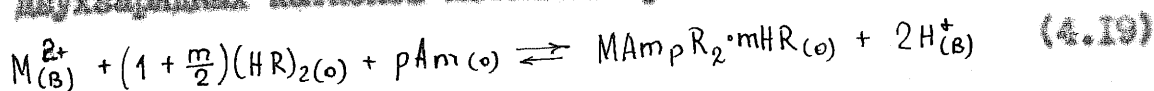
Рис. 4.29. Зависимость оптической плотности экстрактов комплексов никеля (1) и кобальта (2) от концентрации фенантролина при 530 (1) и 540 (2) нм. Исходные концентрации:  $\text{Co}^{2+}$  - 0,02;  $\text{Ni}^{2+}$  - 0,04; бромкаприновой кислоты - 1,0 моль/л.  $l = 1$  см.

исходя из полученных данных может быть представлен формулами:



Общая сводка о составе экстрагирующихся комплексов металлов с каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотами а также и в присутствии аминов приведена в таблице 4.6. Как видно из приведенных данных, в комплексах металлов заметна тенденция к координационному насыщению металлов вводимыми в систему лигандами. Состав ионных ассоциатов фенантролинкапринатов и фенантролинобромкапринатов практически одинаков. Уменьшение числа молекул фенантролина в комплексах цинка и кадмия с бромкаприновой кислотой можно объяснить уменьшением концентрации непротонированного 1,10-фенантролина в более кислой среде по сравнению с соответствующими комплексами с каприновой кислотой.

В кислой области pH можно пренебречь образованием в водной фазе промежуточных комплексов с реагентом и продуктов гидролиза а также существованием в ней комплекса  $\text{MR}_2$ . В этом случае в условиях постоянства ионной силы можно считать постоянными коэффициенты активности в водной и органической фазах. Тогда соотношение  $[\text{MR}_n]_{(o)} / [\text{M}^{n+}]_{(o)}$  можно принять равным D [14]. Уравнение экстракции двухзарядных катионов металлов примет вид:



и константа экстракции выразится

$$K_{\text{ex}} = D \cdot [\text{H}^+]_{(o)}^2 \{ [\text{HR}]_{2(o)}^{(1+\frac{m}{2})} \cdot [\text{Am}]_{(o)}^p \}^{-1} \quad (4.20)$$

После логарифмирования уравнения (4.20) получим:

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg D - (1 + \frac{m}{2}) \lg [\text{HR}]_{2(o)} - p \lg [\text{Am}]_{(o)} - 2 \text{pH}. \quad (4.21)$$

В случае ионных ассоциатов механизм экстракции иной. Сначала в водной фазе образуется комплекс металла с фенантролином, характеризующийся константой устойчивости  $\beta_p = [\text{MPhen}_p^{2+}] / ([\text{M}^{n+}][\text{Phen}]^p)^{-1}$  (4.22)

Таблица 4.6

Состав экстрагирующихся комплексов металлов с монокарбоновыми кислотами и аминами

Катион		Состав комплексов			
металла		пиридин	бензиламин	фенантролин	
Каприновая кислота					
Mn <sup>2+</sup>	: MnR <sub>2</sub> ·2HR	: MnPy <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	: -	: [MnPhen <sub>2</sub> ]R <sub>2</sub>	
Co <sup>2+</sup>	: CoR <sub>2</sub> ·HR	: CoPy <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	: CoBA <sub>4</sub> R <sub>2</sub>	: [CoPhen <sub>3</sub> ]R <sub>2</sub>	
Ni <sup>2+</sup>	: NiR <sub>2</sub>	: NiPy <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	: NiBA <sub>4</sub> R <sub>2</sub>	: [NiPhen <sub>3</sub> ]R <sub>2</sub>	
Cu <sup>2+</sup>	: (CuR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	: CuPy <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	: CuBA <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	: [CuPhen <sub>2</sub> ·2HR]R <sub>2</sub>	
	: (CuR <sub>2</sub> ·HR) <sub>2</sub>	:	:	:	
Zn <sup>2+</sup>	: ZnR <sub>2</sub> ·2HR	: ZnPy <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	: -	: [ZnPhen <sub>2</sub> ]R <sub>2</sub>	
	:	:	:	: [ZnPhen·2HR]R <sub>2</sub>	
Cd <sup>2+</sup>	: CdR <sub>2</sub> ·2HR	: CdPyR <sub>2</sub> ·HR	: CdBA <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	: [CdPhen <sub>2</sub> ]R <sub>2</sub>	
	: (CdR <sub>2</sub> ·2HR) <sub>2</sub>	: CdPy <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	:	:	
Pb <sup>2+</sup>	: Pb(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	: PbPy <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	: -	: [PbPhen <sub>2</sub> ]R <sub>2</sub>	
α - Бромкаприновая кислота					
Mn <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [MnPhen <sub>2</sub> ]R <sub>2</sub>	
Co <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [CoPhen <sub>3</sub> ]R <sub>2</sub>	
Ni <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [NiPhen <sub>3</sub> ]R <sub>2</sub>	
Cu <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [CuPhen <sub>2</sub> ·2HR]R <sub>2</sub>	
Zn <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [ZnPhen·2HR]R <sub>2</sub>	
Cd <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [CdPhen·2HR]R <sub>2</sub>	
Pb <sup>2+</sup>	: -	: -	: -	: [PbPhen <sub>2</sub> ]R <sub>2</sub>	

Py - пиридин; BA - бензиламин; Phen - 1,10-фенантролин

Затем образующийся катионный комплекс металла экстрагируется карбоновой кислотой



Константа экстракции в этом случае будет иметь вид:

$$K_{ex} = [MPhen_p R_2 \cdot m HR]_{(o)} \cdot [H^+]^2_{(o)} \cdot ([MPhen_p^{2+}]_{(o)})^{-1} \cdot [(HR)_2]^{(1 + \frac{m}{2})}_{(o)} \quad (4.24)$$

Концентрацию фенантролинового комплекса металла можно определить, используя константу его устойчивости

$$[MPhen_p^{2+}] = \beta_p [M^{2+}] \cdot [Phen]^p \quad (4.25)$$

Если принять, что  $[M^{2+}]_{(o)} = C_{M^{2+}} - [MPhen_p^{2+}]$ , уравнение (4.25) примет вид

$$[MPhen_p^{2+}] = \beta_p (C_{M^{2+}} - [MPhen_p^{2+}]) [Phen]^p \quad (4.26)$$

Решение уравнения (4.26) относительно  $[MPhen_p^{2+}]$  дает:

$$[MPhen_p^{2+}] = \beta_p [Phen]^p \cdot C_{M^{2+}} (1 + \beta_p [Phen]^p)^{-1} \quad (4.27)$$

Подставляя уравнение (4.27) в (4.24) получим:

$$K_{ex} = D [H^+]^2_{(o)} \cdot (1 + \beta_p [Phen]^p_{(o)}) \{ [(HR)_2]^{(1 + \frac{m}{2})}_{(o)} \cdot \beta_p \cdot [Phen]^p_{(o)} \}^{-1} \quad (4.28)$$

логарифмирование которого дает:

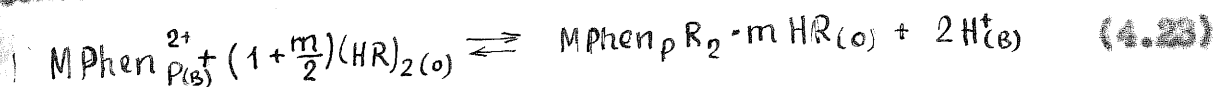
$$\lg K_{ex} = \lg D - 2pH - (1 + \frac{m}{2}) \lg [(HR)_2]_{(o)} + \lg \frac{(1 + \beta_p [Phen]^p_{(o)})}{\beta_p [Phen]^p_{(o)}} \quad (4.29)$$

Равновесную концентрацию непротонированного фенантролина в водной фазе можно рассчитать по уравнению (3.16).

Используя уравнения (4.21) и (4.29), мы рассчитали условные константы экстракции металлов. Концентрацию монокарбоновых кислот в органической фазе находили по данным распределения кислот между водой и гептаном или смесью (5:1) гептана и нитробензола (они совпадают) (рис. 3.1). Концентрацию пиридина в органической фазе рассчитывали по уравнению (3.15), используя константу распределения пиридина между водой и 1 М раствором каприновой кислоты в гептане. Для расчета  $[Phen]_{(o)}$  использовали константу распределения амина между водой и 1 М раствором карбоновых кислот



Затем образующийся катионный комплекс металла экстрагируется карбоновой кислотой



Константа экстракции в этом случае будет иметь вид:

$$K_{ex} = [MPhen_P R_2 \cdot m HR]_{(o)} \cdot [H^+]^2_{(b)} \cdot ([MPhen_P^{2+}]_{(b)} \{[HR]_2\}^{(1 + \frac{m}{2})})^{-1} \quad (4.24)$$

Концентрация фенантролинового комплекса металла можно определить, используя константу его устойчивости

$$[MPhen_P^{2+}] = \beta_P [M^{2+}] \cdot [Phen]^P \quad (4.25)$$

Если принять, что  $[M^{2+}]_{(b)} = C_{M^{2+}} - [MPhen_P^{2+}]$ , уравнение (4.25) примет

$$\text{вид } [MPhen_P^{2+}] = \beta_P (C_{M^{2+}} - [MPhen_P^{2+}]) [Phen]^P \quad (4.26)$$

Решение уравнения (4.26) относительно  $[MPhen_P^{2+}]$  дает:

$$[MPhen_P^{2+}] = \beta_P [Phen]^P \cdot C_{M^{2+}} (1 + \beta_P [Phen]^P)^{-1} \quad (4.27)$$

Подставляя уравнение (4.27) в (4.24) получим:

$$K_{ex} = D [H^+]^2_{(b)} \cdot (1 + \beta_P [Phen]^P_{(b)}) \{ [HR]_2^{(1 + \frac{m}{2})}_{(o)} \cdot \beta_P \cdot [Phen]^P_{(b)} \}^{-1}, \quad (4.28)$$

логарифмирование которого дает:

$$\lg K_{ex} = \lg D - 2 p_H - (1 + \frac{m}{2}) \lg [HR]_{2(o)} + \lg \frac{(1 + \beta_P [Phen]^P_{(b)})}{\beta_P [Phen]^P_{(b)}} \quad (4.29)$$

Равновесную концентрацию непротонированного фенантролина в водной фазе можно рассчитать по уравнению (3.16).

Используя уравнения (4.21) и (4.29), мы рассчитали условные константы экстракции металлов. Концентрацию монокарбоновых кислот в органической фазе находили по данным распределения кислот между водой и гептаном или смесью (5:1) гептана и нитробензола (они совпадают) (рис. 3.1). Концентрацию пиридина в органической фазе рассчитывали по уравнению (3.15), используя константу распределения пиридина между водой и 1 М раствором каприновой кислоты в гептане. Для расчета  $[Phen]_{(b)}$  использовали константу распределения амина между водой и 1 М раствором карбоновых кислот



в смеси (5:1) гептана и нитробензола, которые равны 5,92 и 1470 соответственно для каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислот (данные для расчета констант приведены в таблице 2 приложения).

Значения констант экстракции металлов в виде карбоксилатов и аминокарбоксилатов приведены в таблице 4.7. Полученные данные показывают, что в общем виде константы экстракции металлов изменяются симбатно изменению прочности соответствующих комплексов.

### Заключение

Согласно результатам исследования, металлы экстрагируются раствором каприновой кислоты в гептане с высокими коэффициентами распределения из среды, близкой к нейтральной. При введении органических азотсодержащих оснований образуются в зависимости от прочности комплексов амин - металл либо разнолигандные комплексы, либо ионные ассоциаты, что ведет к изменению экстракции комплексов. Пиридин и бензиламин способствуют увеличению экстракции металлов каприновой кислотой в гептане. Для экстракции ионных ассоциатов металлов с фенантролином и каприновой кислотой целесообразно использовать более полярные растворители, например, смесь (5:1) гептана и нитробензола. В таких системах достигаются наиболее высокие коэффициенты распределения металлов.

Замена каприновой кислоты на её  $\alpha$ -бромпроизводную позволяет сдвинуть изотермы экстракции в более кислую область pH, однако лучшие результаты, по сравнению с каприновой кислотой, получены только при экстракции ионных ассоциатов металлов с фенантролином и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой в смесь (5:1) гептана и нитробензола.

На основании уравнений экстракции рассчитаны константы экстракции металлов в виде различных соединений, которые имеют наиболее высокие значения для фенантролинбромкапринатов.

Таблица 4.7

Логарифмы констант экстракции комплексов металлов с каприновой кислотой а также с каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой и пиридин (P = 0,95; n = 6)

Катион металла	Лиганд : Каприновая : каприновая кисло- : Бенантролин (каприновая : Бенантролин : кислота : та и пиридин : кислота) : (бромкаприновая : : : : кислота)			
K <sup>2+</sup>	: - 10,86 ± 0,06	: - 9,95 ± 0,09	: - 7,59 ± 0,03	: - 2,10 ± 0,05
Co <sup>2+</sup>	: - 10,22 ± 0,05	: - 8,64 ± 0,06	: - 9,52 ± 0,04	: - 1,04 ± 0,03
Ni <sup>2+</sup>	: - 10,60 ± 0,04	: - 8,44 ± 0,05	: - 7,04 ± 0,05	: - 0,39 ± 0,01
Cu <sup>2+</sup>	: - 7,79 ± 0,06	: - 8,15 ± 0,15	: - 9,00 ± 0,03	: 0,45 ± 0,03
Zn <sup>2+</sup>	: - 9,15 ± 0,05	: - 7,94 ± 0,12	: - 8,64 ± 0,06	: - 0,76 ± 0,03
Cd <sup>2+</sup>	: - 9,22 ± 0,12	: - 7,45 ± 0,05	: - 7,12 ± 0,04	: - 0,93 ± 0,02
	:	: - 7,23 ± 0,09	:	:
Pb <sup>2+</sup>	: - 7,67 ± 0,04	: - 6,29 ± 0,14	: - 6,59 ± 0,04	: - 0,63 ± 0,03

## Глава 5. Аналитическое применение экстракции металлов каприновой ( $\alpha$ -бромкаприновой) кислотами и аминами

Как было показано в главе 4, растворами каприновой кислоты, и, особенно, растворами каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислот в присутствии азотсодержащих органических оснований, металлы экстрагируются с высокими коэффициентами распределения. Это позволяет рассчитывать на использование реагентов для концентрирования металлов.

### 5.1. Зависимость экстракции металлов от соотношения объемов контактирующих фаз.

Как известно, фактор извлечения связан с коэффициентом распределения металла и соотношением объемов контактирующих фаз уравнением (1.8). Таким образом, при известном значении коэффициента распределения металла можно рассчитать то соотношение объемов водной и органической фаз (коэффициент концентрирования) при котором еще будет достигаться практически полная ( $R \geq 99,9$  или 99%) его экстракция.

Мы принимали практически полной экстракцию, при которой при однократном встряхивании в органическую фазу переходило не менее 99% экстрагируемого металла. Высокие значения максимальных коэффициентов распределения металлов при экстракции их в виде капринатов или смешанных аминокапринатных комплексов позволяют рассчитывать на достижение высоких коэффициентов концентрирования. Исследование зависимости фактора извлечения металлов от соотношения объемов контактирующих фаз показало, что 1 М раствором каприновой кислоты в гептане способен количественно экстрагировать марганец до соотношения объемов водного раствора и экстрагента как 20:1, кобальт - 40:1, а никель 50:1. Ещё более высокие коэффициенты концентрирования достигаются для металлов, экстрагирующихся с бо-

лее высокими коэффициентами распределения: 100 для  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , 180 для  $\text{Pb}^{2+}$  и 200 для  $\text{Sn}^{2+}$  (рис. 4.30, 4.31).

Как было показано (табл. 4.1, 4.2) введение аминов приводит к существенному увеличению коэффициентов распределения металлов. В свою очередь это ведет к увеличению коэффициентов концентрирования металлов. Так, например, при использовании гептанового раствора, 1 М по каприновой кислоте и 0,5 М по пиридину коэффициент концентрирования марганца, кобальта и никеля повышается соответственно до 30, 80 и 120. Подобный эффект наблюдается и для других металлов: при экстракции кальция, цинка и свинца коэффициент концентрирования повышается соответственно до 200, 220 и 250. Еще более высокие коэффициенты концентрирования достигаются при экстракции фенантролинкапринатов в смесь (5:1) гептана и нитробензола. Использование такой системы позволяет повысить коэффициент концентрирования металлов до 120(Co) - 300(Cd, Pb). Это самые высокие коэффициенты концентрирования при использовании каприновой кислоты. Исключение составляет медь, которая лучше всего концентрируется гептановым раствором каприновой кислоты в присутствии бензиламина.

На рисунках 4.32 и 4.33 приведены кривые зависимости экстракции металлов от pH при 100- и 200- кратном их концентрировании. Данные показывают, что введение в экстракционную систему аминов приводит не только к увеличению коэффициентов концентрирования металлов, но и к расширению интервала pH максимальной экстракции. Так, например, если при 100-кратном концентрировании 1 М раствором каприновой кислоты в гептане практически полная экстракция  $\text{Cd}^{2+}$  наблюдается при pH = 6,7 - 7,5, то при использовании каприновой кислоты с пиридином - 6,5 - 7,9. Медь при  $V_{(B)} : V_{(O)} = 100:1$  количественно экстрагируется 1 М раствором каприновой кислоты в геп-



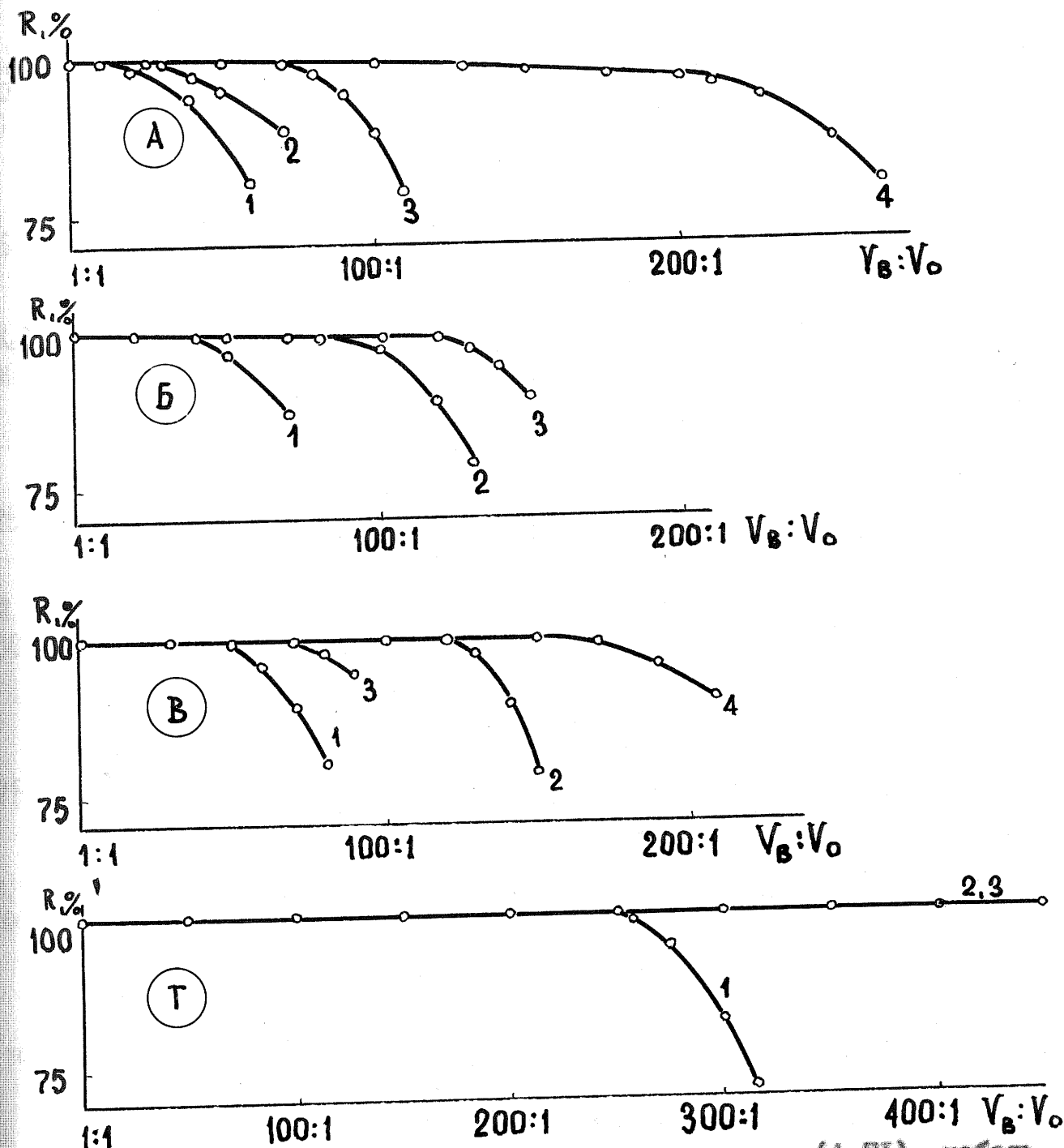


Рис. 30. Зависимость фактора извлечения марганца (А, Г1), кобальта (Б, Г2) и никеля (Б, Г3) от соотношения объемов фаз.

А1, Б1, В1 - каприматы; А2, Б2, В2 - пиридинкаприматы; В3 - бензиламинкаприкат; А3, 4, Б3, В4 - фенантролинкаприматы; Г - фенантролибромкаприматы. Разбавитель - гептан (А1-3, Б1, 2, В1-3) и смесь (5:1) гептана и нитробензола. Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1,0; пиридина, бензиламина - 0,5; бромкаприновой кислоты - 0,25; 1,10-фенантролина -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $pH_{равн.} = 7,5$  (А1, 2, В3); 7,3 (Б2, В2); 7,2 (Б1); 7,1 (В1); 7,0 (В3); 6,7 (А4); 6,5 (В4); 4,5 (Г1); 3,3 (Г2) и 3,0 (Г3).

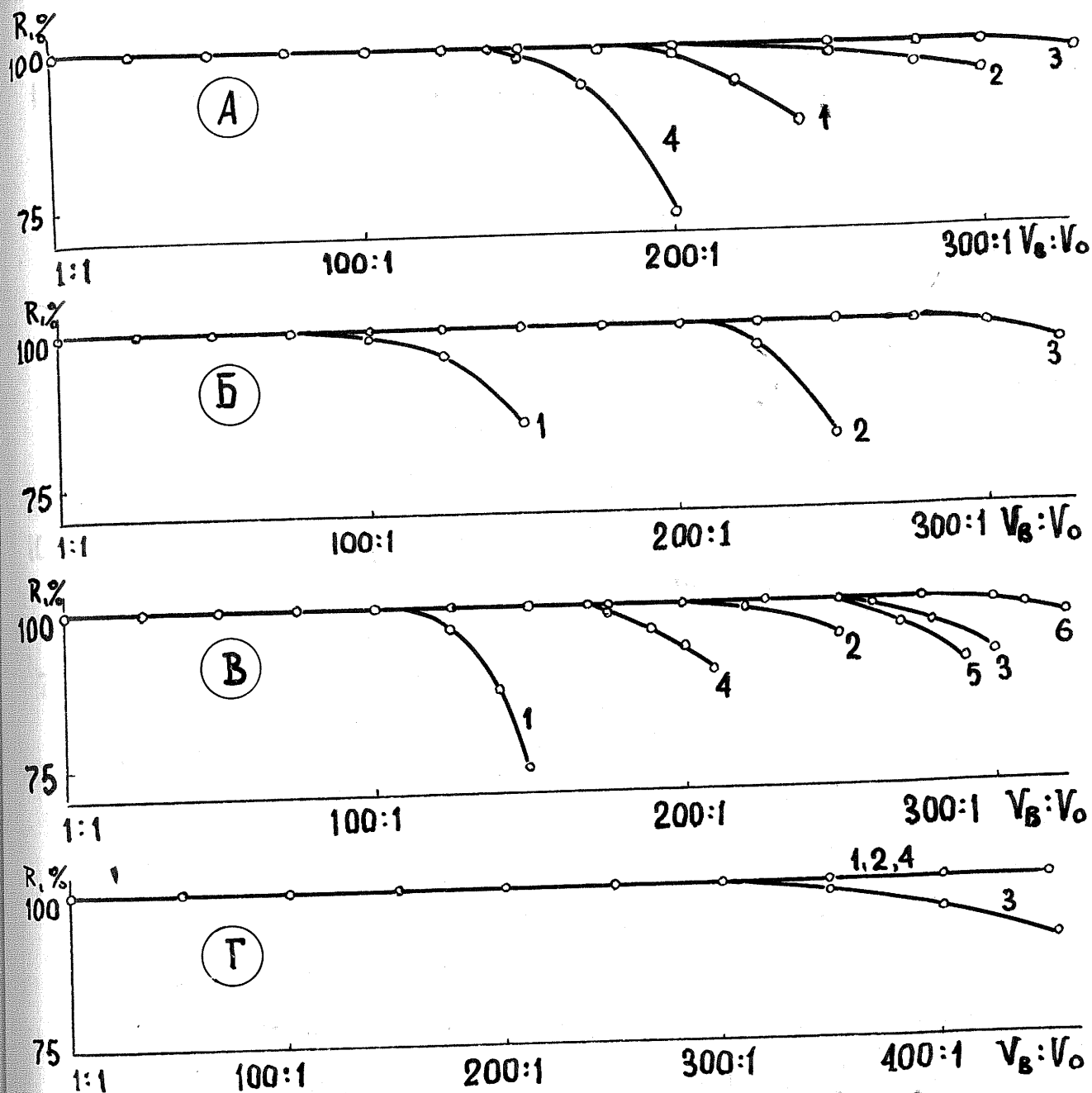


Рис. 4.31. Зависимость фактора извлечения меди (А, Г1), кадмия (Б, Г2), цинка (В1-3, Г3) и свинца (В4-6, Г4) от соотношения объемов фаз.

А1, В1, В1,4 - каприматы; А2, В2, В2,5 - пиридинкаприматы; А3 - бензиламинкапринат; А4, В3, В3,6 - фенантролинкаприматы, Г - фенантролинбромкаприматы. Разбавитель - гептан (А1-3, В1,2, В1,2, 4,5) и смесь (5:1) гептана и нитробензола (А4, В3, В3,6, Г). Исходные концентрации: каприновой кислоты - 1,0; пиридина, бензиламина - 0,5;  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты - 0,25; 1,10-фенантролина -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $pH_{равн} = 7,0$  (В2); 6,8 (А3, В1,2, В1,2, 4,5) и смесь (5:1) гептана и нитробензола (А4, В3, В3,6, Г).  $V_{(0)} = 5$  мл.

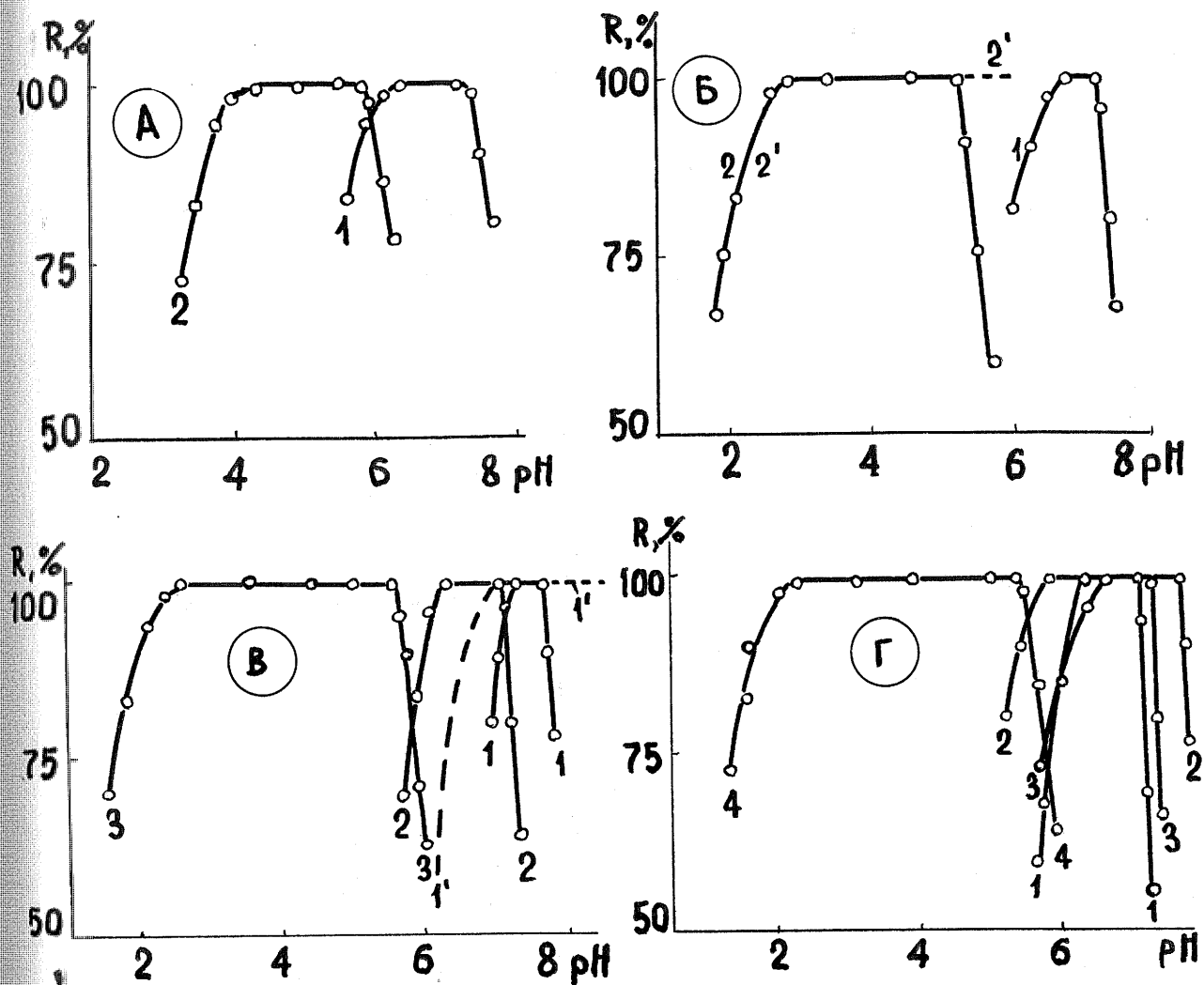


Рис. 4.32. Зависимость фактора извлечения марганца (А), кобальта (Б), никеля (В) и меди (Г) от pH.

Экстрагент: - 1 М раствор каприновой кислоты в гептане (Г1) и см.(5:1) гептана и нитробензола (А1,Б1,В2,Г3); 1 М раствор каприновой кислоты и 0,5 М пиридина (В1) или бензиламина (Г2) в гептане; 1 М раствор  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в см.(5:1) гептана и нитробензола (А2,Б2,В3,Г4).  $V_{(o)} = 10$  (А1,Б1,В1,2,Г1-3) и 5 (А2,Б2,В3,Г4) мл.  $V_{(в)} = 1000$  мл. Исходная концентрация 1,10-фенантролина -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

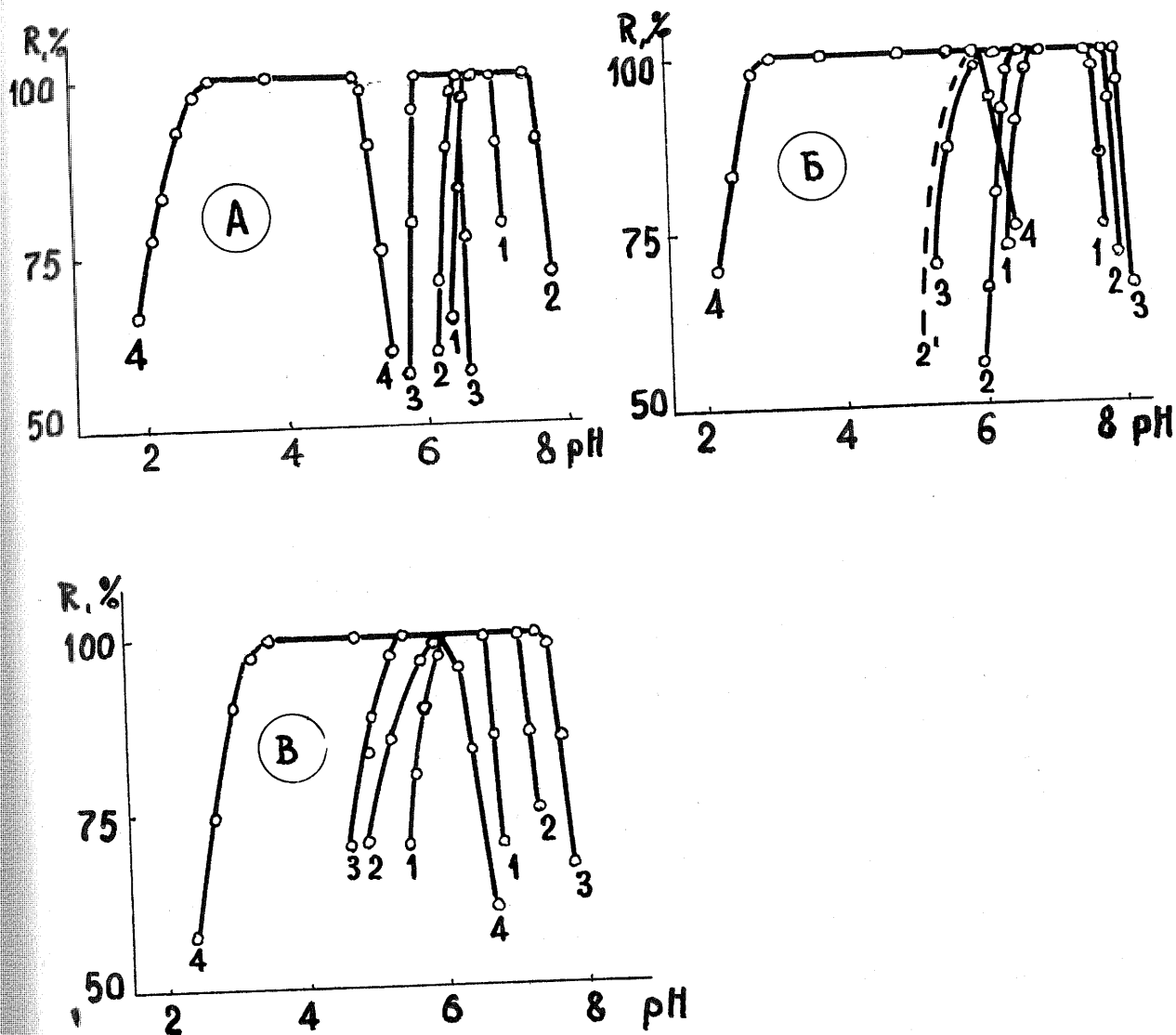


Рис. 4.33. Зависимость фактора извлечения цинка (А), кадмия (Б) и свинца (В) от pH.

Экстрагент - 1 М раствор каприновой кислоты в гептане (А1, В1) и смеси (5:1) гептана и нитробензола (А3, В3, В3); 1 М раствор каприновой кислоты и 0,5 М пиридина в гептане (А2, В2, В2) и 1 М раствор  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола.

$V_{(o)} = 10$  (А1, 2, В1, 2, В1) и 5 (А3, 4, В3, 4, В2-4) мл.  $V_{(в)} = 1000$  мл.  
Исходная концентрация 1,10-фенантролина -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.



тане при  $\text{pH} = 6,3 - 7,0$ , а в присутствии бензиламина -  $5,7 - 7,7$ . Лучшей экстракционной системой для концентрирования металлов является 1 М раствор каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина (рис. 4.32, 4.33).

Необходимо отметить, что полученные экспериментальные данные не вполне соответствуют расчетным. Так, например, при экстракции кобальта в виде пиридинкаприната с максимальным коэффициентом распределения  $1 \cdot 10^4$  расчетный коэффициент концентрирования составляет 100, фактически - 80, для никеля эти величины составляют соответственно 300 и 120, для кадмия - 350 и 200 и т.д. Такое отклонение можно объяснить конкурирующими реакциями в водной фазе, прежде всего гидролизом, которые в условиях разбавленных водных растворов становятся заметными. Гидролиз металлов не только уменьшает коэффициент абсолютного их концентрирования, но также сужает интервал  $\text{pH}$  максимальной экстракции. В качестве примера на рис. 4.32В и 4.33Б наряду с экспериментальными, штриховыми линиями указаны расчетные кривые, из которых видно, что интервал  $\text{pH}$  экстракции никеля и кадмия при  $V_{(B)}:V_{(O)} = 100:1$  заметно уже расчетного.

Таким образом, хотя коэффициент концентрирования металла и непосредственно связан с его коэффициентом распределения, наличие конкурирующих реакций в водной фазе, особенно гидролиза, оказывает существенное влияние на экстракцию металлов из больших объемов водной фазы. Поэтому коэффициент распределения является хотя и основным, но недостаточным критерием оценки реагента для экстракционного концентрирования. Кроме величины максимального коэффициента распределения дополнительными критериями могут быть:

- коэффициент концентрирования (максимальное соотношение

объемов водной и неводной фаз при заданном факторе извлечения ( $K = 99\%, 90\%$  и т.д.);

-интервал  $pH$ , при котором выдерживается заданный коэффициент концентрирования с постоянным фактором извлечения.

Влияние гидролиза заметно слабее при экстракции металлов в виде фенантролибромкаприлатов, что обусловлено высокой прочностью комплексов металлов с 1,10-фенантролином, а также более кислой средой, из которой происходит экстракция (рис. 4.32Б).

Использование экстракции фенантролибромкаприлатов позволяет достичь еще более высоких коэффициентов концентрирования металлов. Приведенные на рисунках 4.30Г и 4.31Г данные показывают, что при этом марганец возможно концентрировать в 250 раз, цинк - в 300, а кобальт, никель, кадмий, селенец и медь - в 450 раз и более. К тому же интервал  $pH$ , при котором можно проводить концентрирование металлов, в этом случае заметно шире.

Неизбирательность экстракции металлов позволяет подобрать условия совместного их концентрирования. Приведенные на рисунке 4.34 данные показывают, что каприновой кислотой в присутствии пиридина возможно совместное 100-кратное концентрирование при  $pH = 6,5 - 7,0$  свинца, цинка и кадмия, а при  $pH = 7,2 - 7,5$  - цинка, кадмия и никеля. Большие возможности дает экстракция в присутствии фенантролина. Использование каприновой кислоты позволяет при этом достичь группового 100-кратного концентрирования  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . Правда, экстракция возможна в узкой области  $pH = 6,7 - 7,1$ .

Наиболее пригодна в качестве реагента для группового концентрирования металлов  $\alpha$ -бромкаприновая кислота. 0,25 М ее раствор в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина позволяет проводить 200-кратное групповое концентрирова-

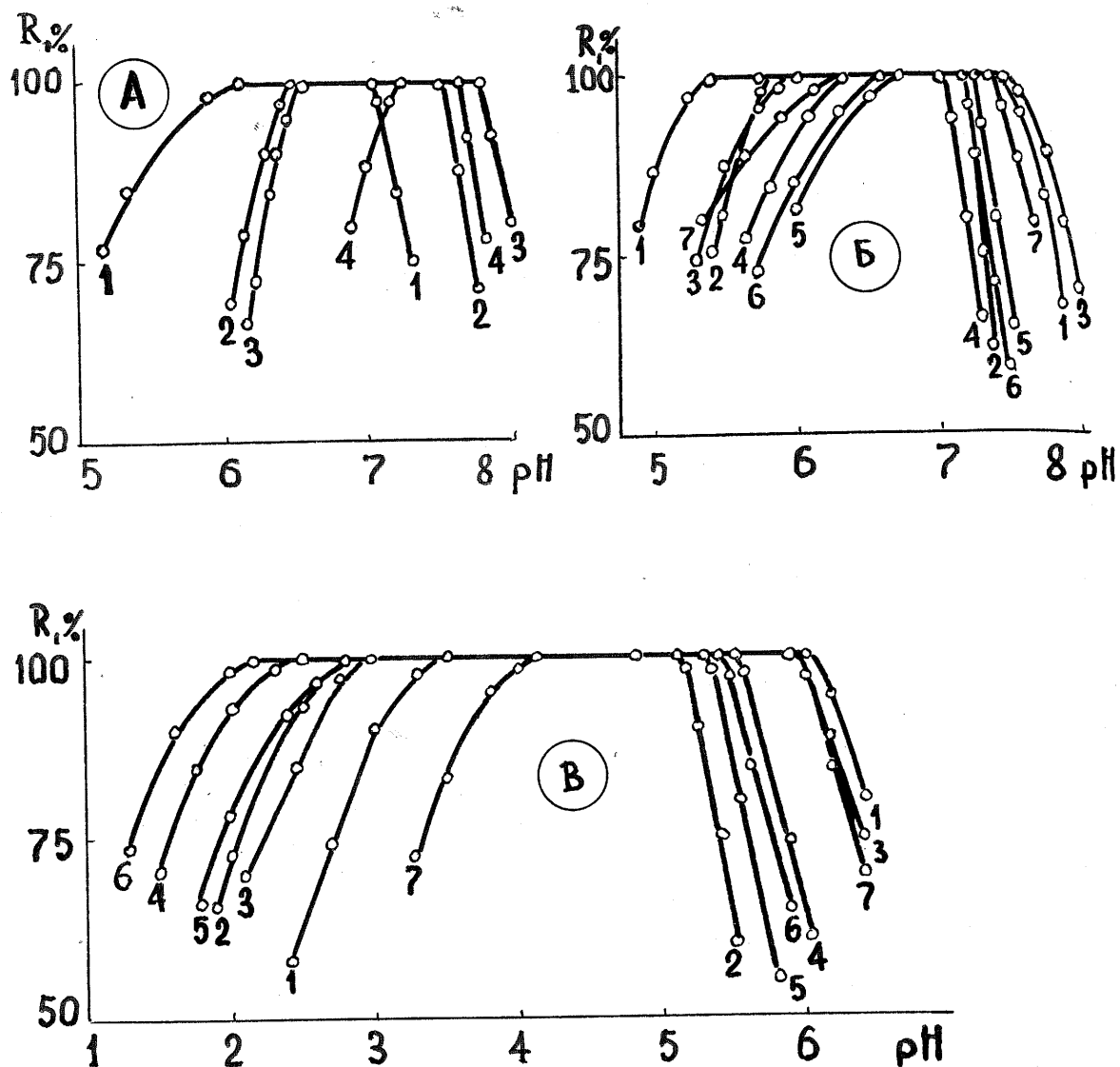


Рис. 4.34. Зависимость фактора извлечения от pH.

Экстрагент - 1 М раствор каприновой кислоты и 0,5 М пиридина в гептане (А), 1 М раствор каприновой (Б) и  $\alpha$ -бромкаприновой (В) кислот в смеси (5:1) гептана и нитробензола.  $V_{(o)} = 10$  (А,Б) и 5 (В) мл;  $V_{(г)} = 1000$  мл. Исходная концентрация 1,10-фенантролина -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

1 -  $Pb^{2+}$ ; 2 -  $Zn^{2+}$ ; 3 -  $Cd^{2+}$ ; 4 -  $Ni^{2+}$ ; 5 -  $Co^{2+}$ ; 6 -  $Si^{2+}$ ; 7 -  $Mn^{2+}$ .

ние свинца, кадмия, цинка, меди, кобальта, никеля и марганца. Количественная экстракция всех этих металлов происходит в интервале  $pH = 4,1 - 5,2$ .

### 5.2. Использование экстракционного концентрирования каприновой и $\alpha$ -бромкаприновой кислотами в сочетании с алидами при определении металлов в водах

Неизбирательность экстракции металлов монокарбоновыми кислотами "рекомендует" использовать в качестве метода анализа экстрактов атомно-абсорбционный метод.

Анализ мы проводили пламенным атомно-абсорбционным методом с непосредственным введением экстрактов в пламя. Как нами установлено, в этом случае горючим может служить непосредственно экстракт. Для предупреждения кристаллизации каприновой кислоты смесь экстракта прибора слегка обогревали газовой горелкой. В качестве окислителя горючего использовали воздух. При расходе экстракта 0,004 л/мин и подаче воздуха с расходом 80 - 95 делений по шкале ротаметра (при давлении 0,25 МПа) дополнительный ввод горючего не требуется.

Источником излучения служили комбинированные лампы типа ЛК-3 а также высокочастотные безэлектродные лампы ВСВ-2. Для определения металлов использовали резонансные линии 279,5 (Mn), 240,7 (Co), 232,0 (Ni), 324,7 (Si), 213,9 (Zn), 228,8 (Cd) и 283,3 (Pb) нм. Оптимальными режимами работы ламп ВСВ-2 выбраны следующие: медь - 140 мА, свинец - 150 мА, марганец - 160 мА, цинк - 100 мА, кадмий - 80 мА. При определении Co и Ni использовали лампу ЛК-3 (Ar, Si, Al, Co, Ni, Fe) с рабочим током 40 мА, а меди - 35 мА.

Как нами установлено, оптимальное положение луча над плос-



костью горелки - 10 - 11 мм. При этом градуировочный график линейен в интервале 0,01 - 0,8 мкг/мл кадмия, 0,02 - 1,0 мкг/мл цинка и меди, 0,1 - 2,2 мкг/мл марганца, 0,3 - 8,0 мкг/мл кобальта и никеля, 0,4 - 10,5 мкг/мл свинца.

В оптимальных условиях экстракции взаимное влияние металлов на их атомно-абсорбционное определение сказывается мало. Только Co и Ni, при более чем 150-кратном избытке взаимно усиливают аналитический сигнал друг друга, а также при более, чем 100-кратном избытке сказывается мешающее влияние железа на определение меди, кобальта и никеля, а при > 200-кратном - цинка.

Высокие коэффициенты концентрирования металлов, достигаемые при экстракции их каприновой или  $\alpha$ -бромикаприновой кислотами в присутствии аммиака, позволяет использовать такие системы для концентрирования металлов из очень разбавленных растворов, а применение атомно-абсорбционного анализа - определять их непосредственно в экстрактах. Таким образом появляется возможность экстракционно-атомно-абсорбционного определения металлов из очень разбавленных растворов. Такими растворами являются природные, в частности, поверхностные воды. Как отмечалось в [1], разработка эффективных способов предварительного концентрирования тяжелых металлов для их пламенного атомно-абсорбционного определения в природных водах с целью контроля состояния окружающей среды является актуальной задачей. Поэтому в качестве объекта применения разработанных атомно-абсорбционных методов определения металлов с одновременным экстракционным концентрированием мы избрали именно природные поверхностные воды.

Как известно, поверхностные воды содержат сравнительно большие количества катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые реагируют с монокарбонатами кислотами при  $\text{pH} > 6,0$  с образованием нерастворимых кар-

боксилатов. Последние собираются в органической фазе, что осложняет разделение фаз при отстаивании и препятствует отделению экстракта. Поэтому содержащиеся в природной воде катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  желательно отделить или маскировать. В качестве маскирующих веществ мы исследовали трилон Б и лимонную кислоту. Как нами установлено, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  полностью маскируются в растворе 0,005 М по трилону Б или 0,02 М по лимонной кислоте. При этом при 100-кратном концентрировании из растворов, в которых концентрация трилона Б равна 0,005 моль/л, экстракция этих металлов в виде капринатов и аммоникапринатов полностью подавляется. Большой интерес представляет использование лимонной кислоты. В её присутствии полностью маскируются все определяемые металлы при  $V_{(B)} : V_{(O)} = 100:1$ , если их экстрагировать в виде капринатов, и, частично, - в виде пиридин- или бензиламиникапринатов. Однако если металлы экстрагировать в виде ионных ассоциатов с фанантролином и каприновой кислотой, частично маскируется только свинец. Для других концентрируемых металлов действие лимонной кислоты сказывается лишь на небольшом сужении интервала рН практически полной экстракции. При 100-кратном концентрировании практически полная экстракция каприновой кислотой в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина на фоне лимонной кислоты возможна в интервале рН: для  $\text{Mn}^{2+}$  - 6,8 - 7,2;  $\text{Co}^{2+}$  - 6,9 - 7,1;  $\text{Ni}^{2+}$  - 6,6 - 6,9;  $\text{Cu}^{2+}$  - 6,7 - 7,1;  $\text{Zn}^{2+}$  - 6,0 - 7,1;  $\text{Cd}^{2+}$  - 6,3 - 7,5.

Возможно и 200-кратное концентрирование  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на фоне лимонной кислоты, однако интервал рН максимальной экстракции в этом случае еще более сужен [229,231] соответственно до 6,0 - 6,25 и 6,6 - 7,0.

Другой особенностью природных вод, с которой нельзя не считаться при их анализе, является наличие большого количества

растворенных органических веществ. Благодаря им подавляющая часть металлов в воде находится в незакомплексованном виде. Главными комплексообразующими являются высокомолекулярные вещества - гуминовые и фульвокислоты, в присутствии которых степень закомплексованности металлов составляет, например, для днепровской воды [232] от 56 (Mn) до 98 (Cu) процентов. Комплексообразования металлов с органическими соединениями воды являются довольно прочными, логарифмы их констант устойчивости по данным [233] достигают 4,8 - 9,8, поэтому для обеспечения экстракции металлов из поверхностных вод даже хорошими экстрагентами необходимо предварительное разрушение их комплексов с органическими соединениями воды.

Для разрушения органических веществ воды мы использовали её кипячение с окислителем. В качестве окислителей исследовали перманганат калия, бромат калия, нитрит натрия, пероксодисульфат аммония. Лучшими при кипячении в азотнокислых средах оказались перманганат и пероксодисульфат. После кипячения избыток окислителя разлагали прибавлением гидроксиламина.

Отбор проб речной воды проводили согласно [234]. Хотя анализ выполняли непосредственно после отбора проб, их подкисляли прибавлением 5 мл  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,34$ ) на 1 л пробы для предупреждения адсорбции ионов металлов стеклом сосудов.

С использованием экстракции каприновой и  $\alpha$ -бромакаприновой кислотами в присутствии аминов разработаны методики экстракционно-атомно-абсорбционного определения металлов в воде.

#### 5.2.1. Определение марганца

Марганец образует с органическими соединениями воды наименее прочные комплексы, которые не мешают экстракции его каприновой



кислотой в присутствии 1,10-фенантролина.

Выполнение определения [235]. К 800 мл питьевой воды прибавляют 1 мл 1 М  $\text{HNO}_3$  и воду насыщают гептаном. После отделения гептана к водной фазе прибавляют 1 мл 5 М раствора гидрохлорида гидроксиламина, 1,25 мл 0,4 М гидрохлорида 1,10-фенантролина и 10 мл 1 М гептанового раствора каприновой кислоты. Смесь встряхивают на протяжении 5 минут, постепенно прибавляя для создания необходимого  $\text{pH} = 7,2$  порциями (3,3,3,3,2,1,1,1 мл) 1 М раствор  $\text{NaOH}$ . После отстаивания органический слой отделяют, фильтруют через бумажный фильтр и распыляют фильтрат в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра. Эталонные растворы готовят аналогично, используя дистиллированную воду. Предел обнаружения составляет 0,15 мкг/л.

Более эффективной экстракционной системой является раствор каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина. Экстракция  $\text{Mn}^{2+}$  проводится с одновременным маскированием  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  лимонной кислотой, что облегчает отделение экстракта.

Выполнение определения. 0,5 л подкисленной речной воды нагревают до кипения. Прибавляют 1 г бромата калия и кипятят 15 минут. Разлагают избыток бромата прибавлением 2 мл 4 М гидрохлорида гидроксиламина, воду охлаждают и переносят в делительную воронку емкостью 1 л. Прибавляют 3,2 г лимонной кислоты, 2,5 мл 0,4 М гидрохлорида 1,10-фенантролина, 8 мл 1 М раствора каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола, нейтрализует раствор прибавлением 10 М  $\text{NaOH}$  до равновесного  $\text{pH} = 6,8 - 7,2$  и экстрагируют 5 минут. После расслоения органический слой отделяют, фильтруют через бумажный фильтр, вводят в пламя и измеряют атомное поглощение марганца. Эталонные растворы готовят аналогично, используя воду, очищенную от марганца описанным выше способом. Предел обнаружения 0,1 мкг/л.



### 5.2.2. Определение кобальта

Метод основан на экстракции кобальта в виде пиридинакаприната [236] без маскирования  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Выполнение определения. 0,6 л подкисленной речной воды нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 0,3 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и кипятят 10 минут. Вводят 1 мл 4 М раствора гидрохлорида гидроксиламина, воду охлаждают и переносят в делительную воронку. Прибавляют 10 мл гептанового раствора 1 М по каприновой кислоте и 0,5 М по пиридину, нейтрализуют содержимое воронки до  $\text{pH} = 7,1 - 7,3$  введением  $\sim 6,2$  мл 10 М  $\text{NaOH}$  и экстрагируют 5 минут. После разделения фаз органический слой отделяют, фильтруют через бумажный фильтр и распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра. В качестве эталонного раствора используют воду, очищенную от кобальта описанным выше способом. Предел обнаружения кобальта составляет 0,3 мкг/л.

Использование для экстракции раствора каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина более удобно, т.к. позволяет проводить 100-кратное концентрирование кобальта и избавиться от мешающего влияния  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  введением лимонной кислоты.

Выполнение определения. 0,6 л подкисленной речной воды нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 0,3 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и кипятят 10 минут. Вводят 1 мл 4 М раствора гидрохлорида гидроксиламина, воду охлаждают и переносят в делительную воронку. Вносят 3,2 г лимонной кислоты, 6 мл 1 М раствора каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола, 1,5 мл 0,4 М раствора гидрохлорида 1,10-фенантролина, нейтрализуют воду прибавлением  $\sim 12$  мл 10 М  $\text{NaOH}$  для создания равновесного  $\text{pH} = 6,9 - 7,1$  и экстрагируют в те-

чения 5 минут. После расслоения органический слой отделяют, фильтруют и вводят в атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Более чувствительным и удобным в выполнении является метод с использованием экстракции  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина, позволяющий проводить 200-кратное концентрирование металла. Выполнение определения описано в 5.2.8.

### 5.2.3. Определение меди

Метод основан на экстракции меди раствором каприновой кислоты и бензиламина в гептане без маскирования  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и атомно-абсорбционным фотометрированием экстракта [227].

Выполнение определения. В подкисленной речной воде нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 0,3 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и кипятят 10 минут. Вводят 1 мл 4 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , воду охлаждают и переносят в делительную воронку. Прибавляют 10 мл гептанового раствора 1 М по каприновой кислоте и 0,5 М по бензиламину, нейтрализуют содержащее прибавлением  $\sim 6,5$  мл 10 М  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 6,5$  и экстрагируют в течение 5 минут. После расслоения экстракт отделяют, фильтруют через бумажный фильтр и распыляют в атомизатор спектрофотометра. В качестве раствора сравнения используют воду, очищенную от меди описанным выше способом. Предел обнаружения меди составляет 0,3 мкг/л.

Использование раствора каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии фенантролина требует проводить экстракцию в узком интервале  $\text{pH}$  6,8 - 7,1, однако позволяет проводить маскирование  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . При этом, как и при экстракции каприновой кислотой и бензиламином в гептане, осуществляется 100-кратное концентрирование меди.

Выполнение определения. Обработку пробы 0,6 л и экстракцию меди ведут так же, как описано для определения кобальта. Осушенный экстракт вводят в пламя и измеряют атомное поглощение меди.

Если экстрагировать медь раствором  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина, достигается 200-кратное концентрирование меди в более широком интервале pH. Выполнение определения описано в 5.2.6.

#### 5.2.4. Определение никеля

Методика выполнения экстракцией 1 М раствором каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина [230] аналогична определению кобальта, однако экстракцию проводят при pH = 6,65 - 6,95. Чувствительность определения составляет 0,3 мкг/л.

Как и при определении кобальта, экстракция раствором  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии фенантролина обеспечивает большую чувствительность благодаря 200-кратному концентрированию никеля. Выполнение определения приведено в 5.2.6.

#### 5.2.5. Определение кадмия [229]

Выполнение определения. 1 л подкисленной при отборе проб речной воды нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 0,3 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и кипятят 10 минут. Прибавляют 1 мл 4 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Воду охлаждают и переносят в делительную воронку. Вносят 4 г лимонной кислоты, прибавляют 1,25 мл 0,4 М раствора гидрохлорида 1,10-фенантролина, 5 мл 1 М раствора каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола, нейтрализуют воду добавлением  $\sim 13,6$  мл 10 М раствора  $\text{NaOH}$  до равновесного pH 6,6 -



7,0 и экстрагируют 5 минут. Экстракт отделяют, сушат фильтрованием через бумажный фильтр, вводят в пламя атолизатора и измеряют атомное поглощение кадмия. Для приготовления раствора сравнения используют воду, очищенную от кадмия тем же способом. Предел обнаружения кадмия составляет 0,06 мкг/л.

#### 5.2.6. Определение цинка [231]

Методика работы аналогична описанной при определении кадмия, однако для экстракции цинка пробу, в отличие от кадмия, нейтрализуют до  $\text{pH} = 6,00 - 6,25$ . Предел обнаружения цинка составляет 0,03 мкг/л.

#### 5.2.7. Определение свинца [232]

Выполнение определения экстракцией каприновой кислотой аналогично определению кадмия, однако перед экстракцией в анализируемый раствор не вводят лимонную кислоту и экстракцию проводят при  $\text{pH} = 5,5 - 6,0$ . Предел обнаружения свинца составляет 0,4 мкг/л.

Методика определения с использованием экстракции  $\alpha$ -бромонаприновой кислотой в присутствии фенантролина аналогична, однако экстрагируют свинец при  $\text{pH} = 4,2 - 5,4$ .

#### 5.2.8. Групповое концентрирование и определение металлов

Выполнение определения. 1 л подкисленной речной воды нагревают до кипения и окисляют органические вещества воды кипячением с 2 г пероксисульфата аммония на протяжении 10 минут. Прибавляют 2 мл 4 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , воду охлаждают и переносят в делительную воронку. Вносят 4 г лимонной кислоты, 3 мл 0,4 М раствора гидрохлорида фенантролина, приливают 10 мл 1 М раствора каприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола, нейтрали-



зуют воду прибавлением 10 М раствора  $\text{NaOH}$  до равновесного  $\text{pH} \approx 6,9 - 7,1$  и экстрагируют 5 минут. Отделяют органический слой, фильтруют, вводят в пламя и измеряют поглощение марганца, кобальта, меди, цинка и кадмия.

Использование раствора  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты позволяет одновременно концентрировать все 7 исследовавшихся металлов в 200 раз. Так как экстракция проводится при  $\text{pH} < 6,0$ , отпадает необходимость маскирования кальция и магния.

Выполнение определения. После окисления и разложения окислителя как и в случае каприновой кислоты, 1 л обработанной пробы помещают в делительную воронку, прибавляют 2 мл 0,4 М гидрохлорида 1,10-фенантролина, 5 мл 0,25 М раствора  $\alpha$ -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана и нитробензола, постепенно нейтрализуют пробу прибавлением 10 М раствора  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 4,0 - 4,6$  и экстрагируют 5 минут. Экстракт отделяют, фильтруют, вводят в пламя спектрофотометра и измеряют атомное поглощение марганца, цинка, кадмия, свинца, меди, кобальта и никеля. Для приготовления растворов сравнения используют воду, предварительно очищенную от определяемых металлов этим же способом. Чувствительность определения находится в пределах 0,03 - 0,4 мкг/л и зависит от чувствительности прибора и определяемого металла.

Предлагаемый метод отличается простотой, достаточной чувствительностью и точностью.

Правильность метода контролировали методом добавок а также, в отдельных случаях, анализом стандартными или общепринятыми фотометрическими методами: никель определяли с диметилдиоксидом [239], медь - с дитиодитиокарбаматом свинца, цинк - с дитизоном, а свинец - с сульфарсазеном [240]. Так как чувствительность этих методов превышает содержание металлов в воде, проводили их допол-

Результаты определения металлов (в мкг/л) в воде р.Тетерев (P = 0,95; n = 6)

Металл	Предлагаемым методом				Фотометрическими методами			
	Предел обнаружения (в мкг/л)	Без добавки	Введено:	С добавкой	Предел обнаружения (в мкг/л)	Без добавки	Введено:	С добавкой
		$\bar{x} \pm \delta$	Sr	$\bar{x} \pm \delta$	Sr	$\bar{x} \pm \delta$	Sr	$\bar{x} \pm \delta$
Mn	0,1	$21,32 \pm 0,23$	0,01	10,90	$32,75 \pm 0,18$	0,01	10	-
Co	0,3	$2,48 \pm 0,21$	0,08	11,79	$14,27 \pm 0,22$	0,02	5	-
Ni	0,3	$3,07 \pm 0,22$	0,07	11,74	$14,11 \pm 0,22$	0,02	5	$3,16 \pm 0,43$ : 0,13
Cu	0,1	$6,72 \pm 0,25$	0,04	6,35	$12,95 \pm 0,22$	0,02	2	$6,90 \pm 1,08$ : 0,15
Cd	0,08	$0,41 \pm 0,04$	0,08	0,56	$0,97 \pm 0,03$	0,03	2	-
Zn	0,03	$4,95 \pm 0,17$	0,04	16,54	$11,50 \pm 0,15$	0,01	5	$5,03 \pm 0,98$ : 0,19
Pb	0,4	$3,05 \pm 0,20$	0,07	10,36	$13,42 \pm 0,24$	0,03	5	$3,15 \pm 0,50$ : 0,27

нительное концентрирование упариванием проб воды в 5 - 10 раз.

Сравнительные данные результатов анализа представлены в таблице 5.1. Здесь не приведены пределы обнаружения марганца стандартным фотометрическим методом [240], кобальта и кадмия общепринятыми фотометрическими [239] методами соответственно с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом и дитизеном.

### Заключение

Высокие коэффициенты распределения металлов при экстракции их растворами каприновой ( $\alpha$ -бромакаприновой) кислот, а особенно в сочетании с аммиаком, позволяет достичь 100 - 450-кратного концентрирования. Подобраны условия экстракционного концентрирования металлов с использованием различных экстракционных систем. Показана возможность и подобраны условия 100 - 200-кратного группового концентрирования металлов с использованием растворов каприновой кислоты и пиридина в гептане, а также каприновой ( $\alpha$ -бромакаприновой) кислот в смеси (5:1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина.

Разработаны методики определения металлов в природных водах с использованием различных экстракционных систем. Предлагаемые методики при своей простоте выполнения отличаются от стандартных или общепринятых фотометрических прежде всего большей чувствительностью. Как видно из таблицы 5.1, чувствительность довольно сложных стандартных или общепринятых фотометрических методик, как правило, превышает содержание этих металлов в речных водах, или близка к нему. Поэтому выполнение анализа требует, кроме описанного в методиках, еще и дополнительного концентрирования.

Известные методы пламенного экстракционно-атомно-абсорбционного определения металлов уступают предлагаемым также в чувстви-

тельности в силу более низких коэффициентов концентрирования.

Исходя из вышесказанного можно заключить, что предложенные методики могут найти применение в практике анализа природных вод.



## ВЫВОДЫ

1. Диссертация развивает известное направление экстракционной химии - экстракционное концентрирование. Впервые показана возможность 100 - 450-кратного экстракционного концентрирования металлов, что по величине коэффициента концентрирования не уступает наиболее эффективным методам концентрирования.
2. Исследовано распределение каприновой кислоты между водой и неполярными органическими растворителями. Исследованием ИК-спектров установлено, что в неполярных органических растворителях каприновая кислота находится в димеризованном состоянии. Выказано предположение о димеризации кислоты в воде.
3. Определены константы распределения пиридина, бензиламина, 1,10-фенантролина между гептаном и водой и условные константы распределения пиридина между водой и раствором каприновой кислоты в гептане, а также 1,10-фенантролина между водой и растворами каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислот в смеси (5:1) гептана и нитробензола.
4. Изучено влияние pH на экстракцию марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца гептановыми растворами каприновой а также кобальта и цинка -  $\alpha$ -бромкаприновой кислот. Оптимальная экстракция металлов достигается при pH = 6 - 8 для каприновой и 5 - 6 для  $\alpha$ -бромкаприновой кислот. Экстрагирующиеся карбоксилаты металлов, как правило, сольватируются молекулами свободных кислот либо гидратированы молекулами воды. Комплексы металлов в гептане склонны к димеризации.
5. Изучено влияние пиридина, 2-аминопиридина, бензиламина и 1,10-фенантролина на экстракцию металлов каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотами. В присутствии пиридина и бензиламина образуются разнолигандные комплексы, а 1,10-фенантролина -

ионные ассоциаты, что ведет к изменению экстракции металлов. Установлено соотношение компонентов в экстрагирующихся смешанных комплексах. Наибольшие коэффициенты распределения металлов достигаются при экстракции их кислотами в присутствии 1,10-фенантролина в смесь (5:1) гептана и нитробензола. Рассчитаны константы экстракции металлов при использовании различных экстракционных систем.

6. Исследована зависимость экстракции металлов при использовании различных экстракционных систем от соотношения объемов контактирующих фаз. Показана возможность 100 - 450-кратного и более экстракционного концентрирования металлов. Предложены критерии оценки реагентов для экстракционного концентрирования металлов.
7. Разработаны условия экстракционного концентрирования металлов из природных вод а также атомно-абсорбционного определения их в экстракте. Предложены простые методики определения металлов в речной воде с одновременным 100 - 200-кратным концентрированием экстракцией индивидуальных металлов а также групповым экстракционным концентрированием марганца, кобальта, меди, цинка, кадмия, никеля и свинца. Методики по степени концентрирования металлов значительно превосходят известные, обладают высокой чувствительностью, экспрессностью, простотой выполнения и надежностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов В.А. Перспективы развития аналитической химии// - Журн. аналит. химии. - 1965. - 40, №4. - С.747 - 759.
2. Золотов В.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.: Изд-во "Химия", 1982. - 384 с.
3. Маседова Г.В., Цербинина Н.Н., Саввин С.В. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах// Журн. аналит. химии. - 1983. - 38, №8. - С.1503 - 1514.
4. Маседова Г.В., Саввин С.В. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии// Журн. аналит. химии. - 1982. - 37, №3. - С.499 - 519.
5. Кореньман Н.М. Аналитическая химия малых концентраций. - М.: Изд-во "Химия", 1966. - 187 с.
6. Предварительное концентрирование микроэлементов из морских вод электроосаждением гидроксидом магния/ Н.Я.Коварский, Л.Т. Козековдова, И.С.Празевокая, В.С.Беленький, Е.Н.Валозадов, С.М.Попкова// Журн. аналит. химии. - 1981. - 36, №11. - С.2264 - 2270.
7. Золотов В.А. Очерки аналитической химии. - М.: Изд-во "Химия", 1977. - 299 с.
8. Красильщик В.З., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я. Электрохимические методы концентрирования в эмиссионном спектральном и атомно-абсорбционном анализе// - Журн. аналит. химии. - 1979. - 34, №10. - С.2045 - 2056.
9. Нейман Е.Я., Никулина Н.Н. Современное состояние метода инверсионной вольтамперометрии твердых фаз// - Журн. аналит. химии. - 1974. - 29, №6. - С.1177 - 1192.
10. Золотов В.А. Концентрирование при определении микроэлементов//

Успехи химии. - 1960. - 49, №7. - С.1269 -1311.

11. Grickean R. van. Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectroscopic techniques// - *Analyt. chim. acta.* - 1982, 143, №1. - P.3 - 34.
12. Пилипенко А.Т., Самчук А.М. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ природных объектов// *Бурн. аналит. химии.* - 1967. - 42, №7. - С.1170 - 1189.
13. Золотов В.А. Новые экстрагенты// *Химия экстракции.* - Новосибирск: Изд-во "Наука", 1984. - С.24 - 36.
14. Золотов В.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. - М.: Изд-во "Наука" . - 313 с.
15. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. - М.: Изд-во "Наука", 1984. - 144 с.
16. Хартли Ф., Бёргес К., Олсон Р. Равновесия в растворах. - М.: Изд-во "Мир", 1983. - 360 с.
17. Коренькин Н.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Изд-во "Химия", 1977. - 200 с.
18. Методы анализа чистых химических реактивов. Совместное издание СССР и ЧССР. - М.: Изд-во "Химия", 1984. - 280 с.
19. Петрухин О.М., Золотов В.А. Экстракция внутрикомплексных соединений в зависимости от концентрации водородных ионов// - *Химические основы экстракционного метода разделения элементов* - М.: Изд-во "Наука", 1966. - С.5 - 27.
20. Золотов В.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. - М.: Изд-во "Химия", 1971. - 272 с.
21. Сокин В.В. Химия экстракционных процессов. - М.: Изд-во "Госатомиздат", 1960. - 165 с.
22. Даймонд Р.М., Так Д.Г. Экстракция неорганических соединений. - М.: Изд-во "Госатомиздат", 1962. - 89 с.



23. Экстракционная хроматография. Под ред. Брауна Т., Герсина Г. - М.: Изд-во "Мир", 1978. - 632 с.
24. Успехи экстракционного концентрирования в анализе веществ/ Н.М.Кузьмин, В.С.Власов, В.З.Красильник, В.Г.Ламбров// Завод. лаб. - 1977. - 43, №1. - С.1 - 25.
25. Пенцов Г.А., Красильник В.З., Яковлева А.Ф. Анализ растворов методом сухого остатка в поком катоды// Журн. аналит. химии. 1968. - 23, №12. - С.1785 - 1789.
26. Рудневский Н.К., Максимов Д.Б., Лазарева Л.П. Спектральный определение включных элементов в растворах при использовании разряда с полым катодом в магнитном поле// Журн. аналит. химии. - 1974. - 29, №7. - С.1422 - 1424.
27. Прудников В.Д. Пределы обнаружения элементов по эмиссии в пламени закись азота - ацетилен// Журн. аналит. химии. - 1972.- 27, №12. - С.2327 - 2336.
28. Vires C. Emission photometry of picomoles of calcium, magnesium and other metals// Anal. Chem. - 1967. - 39, №13. - P.1599 - 1601.
29. Зильберштейн А.И., Семов М.П. Концентрирование примесей в эмиссионном спектральном анализе// Журн. аналит. химии. - 1979. - 34, №5. - С.937 - 995.
30. Lakatos J. The use of organic solvents in emission spectral analysis. 1. Use of the rotating disc spektral analysis method in anorganic medium// Acta chim. Acad. Sci Hung. - 1973. - 28, № 2. - P.149 - 160.
31. Bernin M. Analyse de solutions par spectrometrie d'emission a lecture directe avec une source d'excitation plasma// Analusis. - 1973. - 2, № 3. - P.186 - 189.
32. Greenfield S., Jones I., McGeechin H. Mod. Automatic multisamp-

le simultaneous multi - element analysis with a H. F. plasma torch and direct reading spectrometer// *Analyt. chim. acta.* - 1975. - 74, № 2. - P.225 - 245.

33. Терен Т., Мика Н., Гегун З. Эмиссионный спектральный анализ. - М.: Изд-во "Мир", 1982. - 206 с.
34. Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. - Київ: Изд-во "Вища школа", 1972. - 216 с.
35. Kotojima K., Hashitani H. Одновременное спектрофотометрическое определение микроколичества железа и алюминия. Экстрагирование из больших объемов анализируемого раствора // *Bunseki Kagaku*. 1957. - 6, №10. - P.642 - 646. - *РЖХим.* - 1958. - 28394.
36. Еланк А.В., Эксперияндова Л.П. Исследование условий спектрофотометрического определения сумм тяжелых металлов в солях рубидия и цезия с предварительным кристаллизационным концентрированием// *Защод. лаб.* - 1979. - 45, №1. - С.7 - 9.
37. Бонезовольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. - М.: Изд-во "Химия", 1966. - 416 с.
38. Вудников Г.К., Троепольская Т.В., Улахович Н.А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. - М.: Изд-во "Химия", 1980. - 192 с.
39. Карбаинов Б.А., Стромберг А.Г. Повышение чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением путем увеличения поверхности ртутной амальгамы аммония при повышении температуры в неводных растворах// *Журн. аналит. химии.* - 1965. - 20, №8. - С.769 - 774.
40. Пятницкий И.В., Ружанская Р.П. Полярографирование 8-оксихинолинов металлов в неводных средах// *Журн. аналит. химии.* - 1970. - 25, №6. - С.1063 - 1068.
41. Применение джэтилдитиофосфорной кислоты для экстракционно-по-

- лярографического определения некоторых металлов/ Г.К.Будников, Н.А.Улахович, Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, Г.А.Кутирев, В.Ф.Торопова// Журн. аналит. химии. - 1977. - 32, №7. - С.1326 - 1332.
42. Карбаинов В.А. Полярография и амальгамная полярография с накоплением непосредственно в экстрактах (ЭАНН)// Изв. Томского политехн. ин-та. - 1967. - 164. С.228 - 230.
43. Золотов В.А. Концентрирование при разделении микроэлементов// Вторая Всес. конф. по методам концентрирования в аналит. химии. - М., 1977. - С.3 - 6.
44. Самчук А.И. Перспективы применения экстракционной атомно-абсорбционной спектрофотометрии для анализа природных вод// Первая Респ. конф. по аналит. химии. - Киев, 1979. - С.151 -153.
45. Пиделевич И.Г., Старцева Е.А. Экстракционно-атомно-абсорбционные методы определения золота и серебра// Завод. лаб. - 1981. - 47, №8. - С.24 - 33.
46. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. - М.: Изд-во "Химия", 1971. - 264 с.
47. Львов В.В. Современное состояние и основные проблемы атомно-абсорбционного анализа// Журн. аналит. химии. - 1971. - 26, №3. - С.590 - 608.
48. Атомно-абсорбционное определение микроколичеств золота в геохимических образцах с использованием импульсных атомизаторов/ В.И.Меньшиков, А.А.Хлебникова, В.Д.Цыханский, В.Д.Малых// Журн. аналит. химии. - 1977. - 32, №5. - С.954 - 959.
49. Пилипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных водах// Химия и техн. воды. - 1981. - 3, №4. - С.343 - 345.
50. Атомно-абсорбционное определение индия в экстрактах и водных

растворах с использованием графитовой печи и пламени/ В.В.Спи-  
ваков, Л.Н.Суховеева, К.Дитрих, А.В.Каракин, В.А.Золотов//  
Журн. аналит. химии. - 1979. - 34, №10. - С.1947 - 1959.

51. Корда Т.М., Зеленцова Л.В., Пдалевич И.Г. Выбор растворителя  
при экстракционно-атомно-абсорбционном определении золота и  
палладия с электротермической атомизацией// Журн. аналит. хи-  
мии. - 1981. - 35, №1. - С.86 - 88.

52. Szivos E. The applikation of organic solvents in atomic-ab-  
sorption spectrophotometry// Period. politechn. Chem. Eng.-  
1981. - 25, № 2. - P.121 - 132.

53. Золотов В.А., Кузьмин Н.М. Экстракция в эмиссионной и атомно-  
абсорбционной фотометрии пламени// Журн. аналит. химии. -  
1987. - 22, №6. - С.773 - 781.

54. Вахов А.С., Соколова Е.А., Чербов Д.П. Экстракционно-атомно-  
абсорбционное определение золота при низком содержании в гео-  
логических объектах// Журн. аналит. химии. - 1976. - 31, №6.  
- С.1098 - 1103.

55. Berndt H., Jackwert E. Atomabsorptions - spectrometrische Be-  
stimmung kleiner Substanzmengen und analyse von Spurenkonzent-  
rat mit der "Injektionsmethode" // Spectrochim. acta. -  
1975. - 30B, № 5. - P.169 - 177.

56. Fischer H. Dithizone als Reagens in der quastitativen und quan-  
tativen Microanalyse// Angew. Chem.-1934.-47, №5.-S.685-692.

57. Fischer H. Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Über-  
blick über die Entwicklung der letzten Jahre// Angew. Chem.  
- 1937. - 50, № 7. - S.919 - 932.

58. Иванчев Г. Дитизон и его применение. - М.: Издательств, 1961.-  
450 с.

59. Boyle R.V. Heavy metals analysis in water// West Miner and  
Oil Rev. - 1955.-28, №1.- P.35 - 37.



60. Marzenko L. Etude de la pureté des hydroxydes alcalins très purs// Mikroschim. acts. - 1965. - № 2. - С. 281 - 293.
61. Jedrzejewska H., Maluszczyńska M. Kolorymetryczne oznaczenie srebra, miedzi, bizmutu, cynku i kadmu za pomocą ditazonu w oleju wysokiej czystości//Chem. analit.(PRL). - 1967, - 12: № 3, С. 579 - 584.
62. Миллер А.Д., Либкина Р.И. К вопросу об определении микроколичеств меди, свинца и цинка в природных водах и вытяжках из почвы// Журн. аналит. химии, - 1958. - 13, № 6. - С. 664 - 667.
63. Гуркина Т.В., Игошин А.М. Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка, свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого// Журн. аналит. химии. - 1965. - 20, № 6. - С. 778 - 781.
64. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Дубовенко Л.И. Подготовка концентратов для спектрального анализа путем экстрагирования комплексных соединений дитизоном// Завод. лаб. - 1961. - 17, № 4. - С. 443 - 445.
65. Золотов В.А. Экстракция как метод концентрирования в аналитической химии// Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. - 1965. - 15. - С. 3 - 29.
66. Манова Т.Г. Химико-спектральное определение неорганических микропримесей// Химические реактивы и препараты. Труды ИРЕА. - 1965. - 527. - С. 5 - 66.
67. Еременко В.Я. Спектрографическое определение микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 80 с.
68. Спектральные методы определения примесей элементов. - М.: ИРЕА, 1964. - 88 с.
69. Heller K., Kuhla G., Machek F. Methode zur Bestimmung von

- Schwermetallspuren in Mineralwässern // *Microchem.* - 1957. - 23, №1. - S.78 - 115.
70. Резников А.А. Полярографическое определение меди и цинка в природных водах // *Материалы ЦНИГРИ, Геохимия.* - 1936. - №3. - С. 36 - 45.
71. Jones G.B. The polarographic determination of copper and zinc in plants and soils// *Analyt. chim. acta.* - 1952. - 2, №4. - P.578 - 584.
72. Силикова С.М. О распространении свинца в почвах// *Докл. АН СССР.* - 1945.- 48, №9. - С.677 - 679.
73. Duka A., Stancescu D. Determinarea <sup>^</sup>citovera microelemente din sol (Cu, Pb, Ni, Co si Mn) polarografic si fotocolorimetric// *Statii si cercetari chim. Acad. RPR Fil. Cluj.* - 1957. - 2, №1 - 2. - P.75 - 83. - РНХим . - 1958. - 46434.
74. Anastasi A., Macarelli R., Novacic L. Polarographische Bestimmung von Spuren von Kupfer, Blei, Zinn und Zink in Glassera für pharmazeutischen Gebrauch// *Annali di Chimica (Ital)*// - 1955. - 45, N 1. - S.86 - 98.
75. Nchi T.V., Vyden P. The stripping voltammetric determination of silver non-aqueous medium after extraction with dithizone // *Collect. Czech. chem. Commun.* - 1975. - 40, №9. - P.1485 - 1489.
76. Yamamoto Yu., Kamamatu T., Hayashi Ya . Определение следов кадмия, цинка, свинца и меди в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительной экстракцией// *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)* - 1971. - 20, №3. - С.347 - 354. - РХИм. - 1971. - 21Г190.
77. Lee-Meng-Lein, Burrell D.C. Determination of some soluble heavy metals marine water by carbon filament atomic spectroscopy// 5 th

- int. Conf. Atom. Spectrosc., Clauton, 1975. Melbourne. - 1975-A.9
78. Armanseen H. Dithizone extraction and flame atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium, zinc, lead, copper, nickel, cobalt and silver in sea water and biological tissues// *Analyt. chim. acta.* - 1979. - 110, № 1. - P. 21 - 28.
  79. Smith R.G., Windom H.L. A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentration of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water// *Analyt. chim. acta.* - 1980. - 111, № 1. - P. 39 - 46.
  80. Woodruff H., Culver B.R., Shrader D. Determination of sub-nanogram quantities of silver in snow by furnace atomic absorption spectrometry// *Anal. Chem.* - 1975. - 47, № 2. - P. 230 - 234.
  81. Midama T., Harada A., Kudo Yu., Hasehawa N. Определение следов кадмия в цирконии и его сплавах методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии// *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)* - 1970. - 19, № 2. - P. 251 - 253. - *РЖХим.* - 1970. - 20Г115.
  82. Sechley S.L., West P.R. Concentration and determination of traces of metal ions// *Analyt. chim. acta.* - 1969. - 44, № 2. - P. 301-307.
  83. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. - М.: Изд-во "Наука", 1979. - 328 с.
  84. Kleinhammer G.P. Determination of manganese in seawater by flameless atomic absorption spectrometry after pre-concentration with 8-hydroxyquinoline in chloroform// *Anal. Chem.* - 1980. - 52, № 1. - P. 117 - 120.
  85. Jones J.L., Edli R.D. Determination of iron and nickel in water and brine by solvent extraction and atomic absorption spectroscopy// *Analyt. chim. acta.* - 1968. - 41, № 2. -

P.165 - 171.

86. Liberti A., Chiantella V. Studio dei complessi titanio (IV) - 8-idrossichinalina mediante estrazione con solventi// Ann. Chim.- 1962.- 52, N°7.-P.495-505.- РЖИМ.- 1969.- 13843.
87. Butler L.R.P., Mathews P.M. The determination of trace quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy// Analyt. chim. acta. - 1966. - 36, N 3. - P.319 - 327.
88. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1960. - 311 с.
89. Magee H.J., Martin I. Analytical applications of infra-red spectroscopy. The behaviour of the oxides of niobium, tantalum and associated elements// Analyt. chim. acta.- 1963-28, N4.-P.336-370.
90. Abaja M., Metajima K. Спектрофотометрическое определение микроколичеств алюминия и железа в щелочах с использованием оксихинолина//Yuzenshi Kagaku (Jap. Anal.) - 1957. - 6, №8. - P.503 - 507. - РЖХим.- 1958.- 24887.
91. Кузьмин Н.М. Химико-спектральный метод определения примесей в иодистоводородной кислоте// Журн. аналит. химии. - 1967. - 22, №3. - С.451 - 453.
92. Химико-спектральный метод анализа щелочей особой чистоты/ Н.М. Кузьмин, В.П.Беляев, А.Р.Калиначенко, Л.М.Якименко// Завод. лаб. - 1963. - 29, №6. - С.691 - 693.
93. Левику Т., Аллсалу М.-Л., Энгель Х. Экстракция оксихинолинов из растворов с высоким содержанием нитрата кальция и сульфата аммония// Уч. зап. Тартусского гос. ун-та. - 1968. - №219. - С.174 - 178.
94. Определение следов примесей в окиси кальция высокой чистоты/ Н.М.Кузьмин, И.А.Кузовлев, С.В.Цыкунова, Г.В.Красникова, А.Н. Галактионова// Завод. лаб. - 1968. - 34, №9. - С.1058 - 1060.



95. Экстракционное концентрирование примесей при анализе высоко-  
чистых веществ. I. Определение примесей в фосфорном ангидриде/  
Н.М.Кузьмин, Г.И.Журавлев, И.А.Кузовлев, А.Н.Галактионова, Т.И.  
Захарова// Журн. аналит. химии. - 1969. - 24, №3. - С.429 -434.
96. Экстракционное концентрирование примесей при анализе высоко-  
чистых веществ. 3. Определение примесей в хлориде мыльняка (■)/  
Н.М.Кузьмин, Г.Д.Попова, И.А.Кузовлев, В.С.Соломатин// Журн.  
аналит. химии. - 1969. - 24, №6. - С.899 - 904.
97. Климов И.Т., Еременко В.Я. К спектрографическому определению  
микроэлементов в природных водах. III. Экстрагирование посредст-  
вом 8-гидроксикинолина// Гидрохим. материалы. - 1960. - 30,  
С.175 - 176.
98. Морозкина Т.М., Смирнова М.Н. Спектрохимическое определение  
следов титана, циркония и тория в растворах// Журн. аналит. хи-  
мии. - 1964. - 19, №12. - С.1519 - 1521.
99. Edwards J.W., Lomine G.D., Buck R.F. Determination of trace  
metals in high-purity silver chloride by atomic absorption  
spectrophotometry//Analyt. chim. acta.-1971.-52, №2.- P.257-262.
100. Marshall G.B., West T.S. Determination of traces of calcium,  
magnesium, iron and nickel in aluminium salts by atomic-absorp-  
tion spectrophotometry with a microwaveexcited source and hol-  
low-cathode lamps// Talanta.- 1967.- 14, №7. - P.823 - 831.
101. Arnitage B., Zeitlin H. The preconcentration of various trace  
elements in seawater by solvent extraction and the rig oven  
// Analyt. chim. acta. - 1971. - 52, №1. - P.47 - 53.
102. Motojima K., Iachinotari K. Determination of microamount of  
aluminium, chromium, copper, iron, manganese, molybdenum and  
nickel in pure water by extraction photometry// J.Nucl. Sci  
and Technol. - 1965.- 2, №1. - P.13 - 17.

103. Раковский Э.Г., Серебряный В.Л., Кляева Н.Д. Экстракция катионных комплексов цинка с 8-оксихинолином// Журн. аналит. химии. - 1974. - 29, №4. - С.1085 - 1093.
104. Савостина В.М., Шигун О.А., Пешкова В.М. Экстракция титана (IV) оксихинолином и 1-фенил-4-бензильпиразолоном-5 из тартратных растворов// Журн. аналит. химии. - 1971. - 26, №10. - С.2044 - 2045.
105. Золотов В.А., Кузьмин Н.М. Экстракция оксихинолината железа (III) // Журн. аналит. химии. - 1965. - 20, №4. - С.476 - 486.
106. Золотов В.А., Кузьмин Н.М., Ламбров В.Г. Экстракция внутрикомплексных соединений в присутствии солей. I. Экстракция оксихинолинатов из растворов с высоким содержанием хлорида калия и иодида натрия// Тр. комисс. по аналит. химии АН СССР. - 1965. - 15. - С.51 - 58.
107. Кузьмин Н.М., Золотов В.А. Экстракция 8-оксихинолината кобальта // Журн. неорг. химии. - 1966. - 11, №10. - С.2316 - 2321.
108. Экстракционное концентрирование щелочноземельных элементов с применением 5- $\beta$ -алкил-8-оксихинолина/ А.Р.Палко, О.В.Велерис, В.А.Банковский, М.А.Цируль, Д.Э.Зарума, Н.Э.Красовская// Тезисы докл. Третьей Всес. конф. по аналит. химии, Минск: Белорусск. ун-т, 1979. С.235.
109. Chau Y.K., Lun-Shue-Chen K. Complex extraction of vanadium for atomic absorption spectroscopy. Determination of microgram quantities of vanadium in lake waters// Analyt. chim. acta. - 1970. - 50, №2. - P.201 - 207.
110. Pohl F.A. Methoden zur spectrochemischen Spurenanalyse. Zur Spurenanalyse von Wässern// Fresenius Z. anal. Chem. - 1953. - 139, №4. - S.241 - 249.

111. Yamamoto K. Исследование микроэлементов в живом организме методом химического анализа. XII. Применением экстрагирования при одновременном полярграфическом определении железа, цинка и марганца в золах растительных материалов// *Bunseki Kagaku* (Jap. Anal.) - 1958. - 7, №6. - P.343 - 346. - РЖХим. - 1959. - 56930
112. Экстракционно-спектральное определение примесей в галогенидах щелочных металлов/ Л.И.Павленко, О.М.Петрухин, В.А.Золотов, А.В.Карикин, Г.Н.Гаврилина, Н.Е.Туманова// *Дурн. аналит. химии.* - 1974. - 29, №5. - С.933 - 937.
113. Определение микропримесей металлов химико-спектральным методом в хлористом магнии особой чистоты/ С.В.Фрегер, М.И.Озруцкий, С.А.Дода, Н.В.Товбис// *Завод. лаб.* - 1974. - 40, №5. - С.509-510.
114. Климов И.Т. Спектрохимический метод группового определения микроэлементов Ni, Co, Si, Ar, V, Sn, Mo, Bi, Pb и Mn в доменных отложениях и аналогичных им материалах// *Гидрохим. материалы.* - 1961. - 34, С. 131 - 137.
115. Климов И.Т. Химико-спектральное определение микроэлементов (тяжелых металлов) с применением экстракционного обогащения// *Соврем. методы анализа природн. вод.* - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - С.67 - 87.
116. Sachdev S.L., Robinson J.W., West P.W. Determination of vanadium by atomic absorption spectrometry // *Analyt. chim. acta.* - 1967. - 22, N: 1. - P.12 - 19.
117. Sasaki Y., Kawai M. Определение железа и меди в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с экстракцией раствором купфероната алюминия в метилсалицилате// *Bunseki Kagaku* (Jap. Anal.) - 1961. - 30, №9. - P.577 - 581. - РЖХим. - 1962. - 6Г191.
118. Mizuno M. Определение следов железа, меди, цинка, никеля и

- кобальта в воде с предварительной экстракцией 1-(пиридилazo)-2-нафтолом и метилизобутилкетонем// *Nippon Kagaku Kaishi*. - 1973. - №10. - P.1904 - 1908.-РЖХим. - 1974. - 8Г115.
119. Komarek J., Havel J., Sommer L. The use of chelates of copper, nickel, cobalt, cadmium and zinc with heterocyclic azo-dyes in the AAS determination of these elements// *Collect. Czech. chem. Commun.* - 1979. - 44, №11. - P.3241 - 3255.
120. Komarek J., Horak J., Sommer L. Atomic absorption of zinc after extraction of its chelate with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol// *Collect. Czech. chem. Commun.* - 1979. - 44, №1. - P.92 - 100.
121. Пилипенко А.Т., Еняк Э.А., Самчук А.И. Изучение экстракции N-циананоилфенилгидроксилзаминатов металлов// *Журн. аналит. химии*. - 1979. - 34, №1. - С.76 - 80.
122. Концентрирование некоторых тяжелых металлов экстракцией 2-нафтилвисмутолом в циклогексаноне для последующего атомно-абсорбционного определения/ А.И.Бусев, А.Н.Козирева, А.И.Симонова, Р.М.Толстякова, С.А.Мурашова// *Журн. аналит. химии*. - 1977. - 32, №2. - С.265 - 269.
123. Jensen B.S. Solvent extraction of metal chelates.II. An investigation of some 1-phenyl-3-ethyl-4-arylt-pyrazolones-5// *Acta chem. Scand.* - 1959. - 13, № 9. - P.1830 - 1836.
124. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5/ Ю.А.Золотов, В.Г.Ламбрез, М.К.Чмутова, Н.Т.Сизоненко// *Докл. АН СССР*. - 1965. - 165, №1. - С.117 - 120.
125. Золотов Ю.А., Ламбрез В.Г. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5. Экстракция кальция// *Журн. аналит. химии*. - 1965. - 20, №6. - С.659 - 664.



126. 1-Фенил-3-метил-4-бензотиапиразолон-5 как групповой экстракционный реагент для химико спектрального анализа/ В.А.Золотов, Н.Т.Сизоненко, Э.С.Золотовицкая, Е.И.Яковенко// Журн. аналит. химии. - 1969. - 24, №1. - С.20 - 25.
127. Золотов В.А., Кузьмин Н.М. Экстракция металлов ацилпиразолонами. - М.: Изд-во "Наука", 1977. - 42 с.
128. Bulanicki A. Complexation reactions of dithiocarbamates// Talanta. - 1967. - 14, № 12. - P.1371 - 1392.
129. Бирько В.М. Дитиокарбаматы. - М.: Изд-во "Наука", 1984. - 342 с.
130. Филиппенко А.Т., Терлецкая А.В. Развитие в 1981 году методов определения неорганических компонентов в водах// Химия и техн. воды. - 1982. - 4, №5. - С.431 - 452.
131. Бусев А.И., Бирько В.М., Кондакова Г.К. Экстракционно-фотометрический метод определения малых количеств рения при помощи пиразолиддитиокарбаматов// Журн. аналит. химии. - 1987. - 22, №7. - С.1028 - 1035.
132. Baje S., Wytenbach A. Liquid-liquid extraction of cadmium with diethyldithiocarbamic acid// Anal. Chem. - 1977. - 49, №1. - P.158-161.
133. Бирько В.М., Бусев А.И., Костун Н.П. Экстракция некоторых переходных элементов эфирами дитиокарбамининовых кислот// Журн. аналит. химии. - 1975. - 30, №3. - С.451 - 458.
134. Brooks R.R., Presley B.J., Kaplan I.R. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. - 1967. - 14, № 7. - P.809 - 816.
135. Analyse des cœurs par absorption atomique et émission de flamme// Bull. instrum. - 1970. - 22, - 7.7-8. - PXXIII. - 1970. - 151227.
136. Heres A., Girard-Devasson O., Gaudet J. Utilisation de la fluorescence x, de l'absorption atomique et de la spectrographie d'émission pour l'analyse des coeurs// Analusis. - 1972. -

1, №6.- P.408-412.

- I37. *Ichizuka T., Sunahara H., Tanaka K.* Атомно-абсорбционное определение меди, железа, свинца и цинка в окиси иттрия и окиси-сульфиде иттрия// *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)* - 1972. - 21, №7. - P.847 - 852. - РЖХим. - 1973. - 2П138.
- I38. *Lakonen E.* Separation and concentration of trace metals by means of pyrrolidinedithiocarbamic acid// *Atom. Absorpt.* *Newslett.* - 1966. - 2, №2. - P.17 - 22.
- I39. *Yamada H., Iida T., Yamashita K.* Атомно-абсорбционное спектрофотометрическое определение следов кадмия в силикатах с использованием абсорбционных трубок// *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)* 1969. - 45, №9. - P.1088 - 1092. - РЖХим. - 1970. - 6П150.
- I40. Атомно-абсорбционное и спектральное определение следов тяжелых металлов после концентрирования их экстракцией гексаметилендитиокарбаминатом гексаметиленаммония/ А.И.Бусев, В.М.Бырько, А.Т.Терещенко, Н.Н.Новикова, В.П.Найдина, П.Б.Терентьев// Журн. аналит. химии. - 1970. - 25, №4. - С.665 - 669.
- I41. Алимарин И.П., Тарасевич Н.И., Цалев Д.Л. Применение гексаметилендитиокарбамината гексаметиленаммония для экстракционно-атомно-абсорбционного анализа. I. Выбор оптимальных условий анализа// Журн. аналит. химии. - 1972. - 27, №4. - С.647 650.
- I42. Бырько В.М., Меманишвили И.П., Серов А.М. Избирательная и групповая экстракция эфирами дитиокарбаминовых кислот при атомно-абсорбционном определении элементов// XI Менделеевск. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. - М.: Изд-во "Наука", 1975. - №5. - С.17.
- I43. *McLeod C.W., Otsuki A., Okamoto K.* Simultaneous determination

of trace metals in sea water using dithiocarbamate pre-concentration and inductively coupled plasma emission spectrometry // Analyst - 1981. - 106, № 1261. - P. 419 - 426.

144. Kinrade J., Van Ioon J.C. Solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. - 1974. - 46, № 13. - P. 1894 - 1898.

145. Fonds A.W., Ashof A.J. van den. Bepaling van sporen lood, koper, zink, cadmium, nikkel, kobalt, mangaan en ijzer in water d. n. v. gelijktijdige extractie en atomaabsorptiespectrofotometrie // Tijdschr. watervoorz. en afvalwaterbehandel. - 1973. - 6, № 13. - P. 465 - 467. - [ЖХММ] - 1974. - 21195.

146. Sturgeon R.R., Benman S.S., Desaulniers A. Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry // Talanta. - 1980. - 27, № 2. - P. 85 - 94.

147. Цалев Д.Л., Алимари И.Н., Нейман С.М. Применение гексаметилендитиокарбамината гексаметиленаммония для экстракционно-атомно-абсорбционного анализа. 2. Определение микроэлементов в морской воде // Журн. аналит. химии. - 1972. - 27, № 6. - С. 1223 - 1224.

148. Lo J.M., Wei C., Veh S.J. Pre-concentration of mercury, gold and copper in seawater with lead diethyldithiocarbamate for neutron activation analysis // Anal. Chem. - 1977. - 49, № 8. - P. 1146 - 1148.

149. Buffi P., Frache R., Dadone A. The determination of heavy metals in the ligurian sea. III. Distribution of copper, iron and nickel in the 0-200 metre in open sea // Chem. Ecol. -

1983.- 1, № 4.- P.233 - 244.

150. Simultaneous determination of heavy metals in waters by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction into diisobutyl keton/ A.Miyazaki, A.Kinura, K.Ban-sho, Yo.Umaza// *Analyt. chim. acts.*-1982.-144, №2.-P.213-221.
151. Bengtsson K., Johansson G. Preconcentration and matrix isolation of heavy metals through a two-stage extraction in a flow system// *Analyt. chim. acts.*- 1984.-158, №2.- P.147 - 156.
152. Атомно-абсорбционное и спектральное определение серебра в геологических объектах после его экстракции о-изопропил-N-метилтиокарбамидом/ Г.А.Бали, Л.Н.Поддубная, Н.Г.Ванифатова, И.Г.Юделевич, В.А.Золотов// *Дурн. аналит. химии.* - 1980. - 35, №2. - С.260 - 265.
153. Золотов В.А., Серикова И.В., Воробьева Г.А. Избирательное экстракционное выделение серебра// *Новые методы выделения и определения благородных элементов.* - М., 1975.- С. 10 - 14.
154. К экстракции благородных металлов с целью группового концентрирования и последующего спектрального определения//Г.А.Воробьева, В.А.Золотов, Л.А.Изосенкова, А.В.Каракин, Л.И.Павленко, С.М.Петрухин, И.В.Серикова, Л.В.Симонова, В.Н.Мавченко// *Дурн. аналит. химии.* - 1974. - 29, №3. - С.497 - 505.
155. Сравнительная характеристика экстракционной способности ди-н-октилсульфида, ди-н-октилсульфониды и ди-н-октилсульфона по отношению к  $\text{Hg}$  (II),  $\text{As}$  (III),  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$  (II),  $\text{Pt}$  (IV),  $\text{Ir}$  (IV) из азотно- и сернокислых растворов/ А.В.Николаев, В.Г.Торгов, Э.Н.Гильберт, В.А.Михайлов, В.А.Пронин, Л.Г.Стадникова, И.Л.Котляревский// *Изв. Сиб. отд. АН СССР.* - 1967. - №14, сер. хим. н., вып. 6. - С.120 - 122.
156. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение палладия в рас-



- творях/ Н.Г.Еделевич, Г.А.Вала, В.Г.Торгов, Т.М.Корда// Журн. аналит. химии. - 1970. - 25, №. - С.870 - 872. - 1971. - 26, №. - С.1550 - 1552.
157. Филкова Н.Д., Петрухин О.М. Атомно-абсорбционное определение серебра после экстракции трифенилфосфином// Журн. аналит. химии. - 1973. - 28, №4. - С.645 - 646.
158. Kentner E., Armitage D.B., Zeitlin H. A parid dimethylglyoxime method for the determination of nickel (II) in sea water// *Analyt. chim. acta.* - 1969. - 45, № 2. - P.343 - 346.
159. Gallego M., Garcia-Vargas M., Velasco M. Pyridine-2-carbaldehyde 2-hydroxybenzoylhydrazones as a selective reagent for the extraction and spectrophotometric determination of iron (II)// *Analyst.* - 1979. - 104, № 1240. - P.613 - 619.
160. Экстракция элементов триоктиламином из иодидных растворов. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микропримесей в сталях/ В.А.Спиваков, В.И.Лебедев, В.М.Жикин, Н.П.Кривенкова, Т.С.Плотникова, И.П.Харламов, В.А.Золотов// Журн. аналит. химии. - 1976. - 31, №4. - С.757 - 763.
161. Экстракция платиновых металлов замещенными ароматическими аминами/ Р.С.Пульман, Л.М.Гиндин, А.А.Басильева, И.Л.Котляревский, Г.А.Левочкина, А.П.Соколов// *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук.* - 1972. - №1, вып.1. - С.142 - 143.
162. Suzuki T., Kobayashi H., Sanada K. Определение кадмия в морской воде и использованием экстракции каприкватом и атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью// *J. Chem. Soc. Jap. Chem and Ind Chem.* - 1962. - №2. - P.1167 - 1170. - *РЖХим.* - 1963. - 6Г250.
163. Grudman K., Taylor C.G. Use of aliquot-336 for the extraction of cadmium from aqueous solutions// *Analyst.* - 1964. - 109, № 5. - P.505 - 506.

164. Экстракционное концентрирование и фотометрическое определение ультрамикрочастиц некоторых элементов с 4-(6-метокси-3-метилбензотиазолилазо)-N-метилдифениламином/ П.П.Киш, И.И. Зимомря, И.И.Погойда, Ю.К.Онищенко, Г.М.Витенко// Тр. по химии и хим. технол.(Горький).- 1973.- №4(35).- С.71 - 73.
165. Химико-спектральный метод анализа чистого никеля и кобальта / С.Б.Креймер, П.М.Михайлов, А.В.Стогова, А.С.Ломехов// Журн. аналит. химии.- 1964.- 19, №9.- С.1117 - 1121.
166. Химико-спектральное определение примесей в солях редких щелочных металлов высокой чистоты/ А.Ф.Бедяшина, И.Г.Оделевич, Л.М. Гиндин, Т.Г.Строкина// Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук.- 1966.- №3, вып.1.- С.83 - 87.
167. Пятницкий И.В., Пилипчук Н.С., Симоненко В.И. Групповое концентрирование металлов смесью энантовой кислоты и бензоилгидразина// Укр. хим. журн.- 1979.- 45, №10.- С.998 - 1002.
168. Сохань В.Ф., Вабкин А.Г. Применение жирных кислот для экстракции титана из сульфатных растворов// Журн. прикл. химии.- 1981.- 54, №5.- С.1023 - 1027.
169. Осипов Н.Н., Чарыков А.К. Экстракционно-фотометрическое определение железа в морской воде в форме ферроин-иона с пеларгоновой кислотой// Журн. аналит. химии.- 1980.- 35, №12.- С.2357-2362. Экстракционно-фотометрическое определение меди в природных водах// Там же.- 1981.- 36, №2.- С.255 - 260.
170. Осипов Н.Н., Чарыков А.К., Паничев Н.Л. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение свинца и цинка в морской воде// Журн. аналит. химии.- 1983.- 38, №5. С.835 - 840.
171. Савицкий В.Н., Пелешенко В.И., Осадчий В.И. Экстракционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение железа, меди, цинка, кадмия и свинца в природных водах// Журн. аналит.

химии. - 1967. - 42, №4. - С.677 - 681.

172. Химико-рентгенофлуоресцентное определение следов ртути с предварительной экстракцией легкоплавкими органическими веществами/ Ф.Н.Лобанов, Е.А.Терентьева, И.М.Яновская, И.В.Макарова// Завод. лаб. - 1963. - 49, №12. - С.11-12.
173. Schweizer G.K., Clifford P.C. The solvent extraction of indium (III) with carboxylic acids// - *Analyt. chim. acta.* - 1968. - 41, №1. - P.23-28
174. Pietsch R., Sinic H. Untersuchungen über die Extrahierbarkeit von Metallionen mit Homologen aliphatischen Carbonsäuren// - *Analyt. chim. acta.* - 1970. - 49, №1. - P.51 - 56.
175. Wolf K.L., Metzger G. Übersäuerung - Bildung und Übersäuerungsgleichgewichte// - *Ann.* - 1949. - 263, S. 157 - 175.
176. Gooden D.S. The Distribution of Fatty Acids between n-Heptane and aqueous phosphate Buffer// - *J. Amer. Chem. Soc.* - 1958. - 80, N:15. - P.3887 - 3892.
177. Холькин А.И., Гиндин Л.М. Экстракционные равновесия в системе вода - н.декан - н.каприловая кислота// Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. - 1965. - 97, вып.2. - С.33 - 41.
178. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. - М.: Изд-во ин. лит, 1962. - 1146 с.
179. Баренлев А.И. Распределение карбоновых кислот между водой и неполярными органическими растворителями// Теор. и эксперим. химия. - 1969 - №1. - С.52 - 58.
180. Fujii Yu., Kawachi Yo., Tanaka M. Mixed dimers of chloroacetic acids and decanoic acid in benzene// - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - 1981. - Part I, 77, №1. - P.63 - 72.
181. Сергеевский В.В., Федлинина Л.Б., Бродов Д.Г. Влияние растворителя на гидратацию каприновой кислоты и фенола// Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол. - 1973. - 16, №2. - С.312 - 313.

182. Пиментел Дж., Киллан О. Водородная связь. - М.: Изд -во Ин. лит., 1964. - 462 с.
183. Kojima I., Yoshida M., Tanaka M. Distribution of carboxylic acids between organic solvents and aqueous perchloric solution// J. Inorg. Nucl. Chem.- 1970.- 22, № 3. -P.987 - 996.
184. Коренман И.М., Гурьев И.А., Гурьева З.М. Распределение алифатических кислот между бензолом и водой// Журн. физ. химии. - 1973. - 47, №5. - С.1297 - 1311.
185. Коренман И.М., Гурьев А.М. Распределение алифатических монокарбоновых кислот между органическими растворителями и водой// Тр. по химии и хим. технол.(Горький). - 1970. - №1. - С.64 -71.
186. Павловская Е.М., Чарыков А.К., Тихомиров В.И. Интерпретация равновесного распределения одноосновных жирных кислот между водой и органическими экстрагентами с использованием представления об аддитивности схемы процесса// Журн. общ. химии. - 1976. - 46, №11. - С.2425 - 2430.
187. Распределение мыл металлов при обменной экстракции/ Л.М.Гиндин, П.И.Вобиков, Э.Ф.Коуба, А.В.Бугаева// Журн. неорг. химии. - 1960. - 5, №9. - С.2366 - 2372.
188. Пятницкий И.В., Сидоренко В.М., Сухан В.В. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. I. Разделение меди и кобальта экстракцией пиридинатных комплексов энантовой кислоты// Журн. аналит. химии. - 1971. - 26, №4. - С.683 - 690.
189. Сухан В.В., Пятницкий И.В., Сахно А.Г. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. 5. Экстракция железа пропионовой кислотой в присутствии гетероциклических и алифатических аминов// Журн. аналит. химии.- 1973. - 28, №3. - С.541 -549.



190. Пятницкий И.В., Сухан В.В., Вранковский В.А. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. 6. Экстракция железа капроновой и  $\alpha$ -бромкапроновой кислотами в присутствии аминов// Журн. аналит. химии. - 1973. - 28, №9. - С.1696 - 1704.
191. Пятницкий И.В., Омоде Аме, Сухан В.В. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. 6. Состав аминных комплексов меди с масляной и  $\alpha$ -броммасляной кислотами в хлороформе// Журн. аналит. химии. - 1973. - 28, №12. - С.2317 - 2323.
192. Пятницкий И.В., Сухан В.В., Ищенко В.Б. Влияние этилендиамина на экстракцию меди валериановой и  $\alpha$ -бромвалериановой кислотами// Укр. хим. журн. - 1977. - 43, №4. - С.411 - 416.
193. Сухан В.В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями. Дисс. докт. хим. наук. - Киев: КГУ, 1980. - 592 с.
194. Гицдин Л.М. Общие закономерности ионнообменной экстракции и пути её использования// Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. - 1967. - №14, вып.6. - С.36 - 47.
195. Rai A.K., Motrotra R.C. Studies in heavy metal soaps I. Molecular weights of some copper  $\alpha$ -alkanoates// J. Inorg. Nucl. Chem.- 1961.- 21, №3-4.- P.311 - 314.
196. Nakazuka N., Kikai H., Tanaka M. Extraction of lead with capric acid // J.Inorg.Nucl.Chem.- 1970.-32, №11.-P.3667-3672.
197. Пятницкий И.В., Симоненко В.І. Екстракція титану, цирконію і гафнію хлороформними розчинами  $\alpha$ -броммасляної кислоти та співекстракція цих елементів в суміші// Укр. хим. журн. - 1975. - 41, №9. - С.964 - 968.

198. Иалыкина З.А., Гиндин Л.М., Иванов И.М. Экстракция аммония в системе вода - нитрат аммония - каприлат аммония - каприловая кислота// Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. - 1970. - №2, вып.1. - С.52 - 57.
199. Tanaka M., Nakasuka N., Sasaki S. Extraction of nickel with capric acid// J.Inorg.Nucl.Chem.-1963.- 21,№3.-P.2591 - 2597.
200. Гиндин Л.М., Холькин А.И. Экстракционное распределение каприлатов кобальта и никеля между водой и каприловой кислотой// Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. - 1966. - XII, вып.3. С.23 - 30.
201. Tanaka M., Wilson T. Extraction of copper (II) with capric acid solvent in benzene// J. Inorg. Nucl. Chem. - 1965.- 27, № 2.- P.431 - 437.
202. Tanaka M., Nakasuka N., Yamada H. Extraction of indium with capric acid// J.Inorg.Nucl.Chem. - 1970.- 22, № 8. - P.2759-2766.
203. Yamada H., Tanaka M. Extraction of gallium with capric acid// J. Inorg. Nucl. Chem.- 1973.- 25, № 9.- P.3307 - 3313.
204. Влияние диссоциации экстрагируемых соединений в органической фазе на экстракционные равновесия металлов в системах с кислотными экстрагентами/ А.И.Холькин, Л.М.Гиндин, Л.И.Савкина, И.Д.Блейтлик// Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. - 1971. - №4, вып.2. - С.65 - 72.
205. Schweitzer G.K., Hove L.N. The solvent extraction equilibria of some cobalt (II) chelates// J. Inorg. Nucl. Chem.- 1967.- 29, № 8.- P.2027 - 2032.
206. Schweitzer G.K., Sanghvi S.M. The solvent extraction of thallium with aliphatic monocarboxylic acids// Analyt. chim.

- acta.- 1969.- 42, № 1.- P.19 - 25.
20. Schweitzer G.K., Stevens R.H. Solvent extraction of thallium (I) with benzoic acid// *Analyt. chim. acta.*- 1969.- 45, № 1. - P.192 - 195.
208. Schweitzer G.K., Cliffford F.C. Solvent extraction of zinc with aliphatic monocarboxylic acids// *Analyt. chim. acta.*- 1969.- 45, № 1. - P.97 - 63.
209. Birnbaum S.M., Shou-cheng Y.Fu., Greenstein P.J. Resolution of the racemic *L*-amino derivatives of heptylic, caprylic, nonylic, decylic and undecylic acids// *J. Biol. Chem.*- 1955.- 202, № 1. - P.353 - 358.
210. Кренков А.П. Основы аналитической химии, т.2. - М.: Изд-во "Химия", 1970. - 456 с.
211. Пятицкий Н.В., Сухан В.В., Бранковский В.А. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. 9. Образование солей капроновой и  $\alpha$ -бромкапроновой кислот с аминами в хлороформных растворах и их распределение между органической и водной фазами в зависимости от pH раствора// *Изв. аналит. химии.* - 1974. - 29, №7. - С.1271 - 1277.
212. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксимы. - М.: Изд-во "Наука", 1977. - 237 с.
213. Nenova D., Evtimova B. Spectrophotometric study and analytical application of the reaction between manganese (II) and 4-(pyridilazo)-resorcinol// *Talanta.*-1973.-20, №12.-P.1347-1351.
214. Умланд Ф., Ансен А., Тиринг Д., Вана Г. Комплексные соединения в аналитической химии. - М.: Изд-во "Мир", 1975. - 531 с.
215. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. Исследование и аналитическое применение комплексов никеля и кобальта с фенантролином и ксантоновыми красителями// *Изв. высш. учебн. заведений. Химия и*

хим. технол.// 1975. - 18, №6. - С.893 - 895.

216. Kitano M., Ueda D. Спектрофотометрическое определение цинка с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина// *Nippon Kagaku zasshi*. - 1970. - 91, №10. - Р.983 - 987. - РЖХим. - 1971. - 9Г82.  
Спектрофотометрическое определение кадмия с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина// Там же. - 1970. - 91, №8. - Р.760 - 762. - РЖХим. - 1971. - 9Г83.
217. Малахова Н.М., Оленович Н.Л., Котельная Н.И. Изучение некоторых пиридил- и тизолилазосоединений как аналитических реагентов на свинец// *Журн. аналит. химии*. - 1960. - 35, №3. - С.475 - 480.
218. Ueda D. Спектрофотометрическое определение двухвалентной ртути с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина// *Nippon Kagaku zasshi* - 1971. - 92, №5. - Р.418 - 421. - РЖХим. - 1971. - 23Г89.
219. Татаев О.А., Ахмедов С.А., Ахмедова Х.А. Селективный фотометрический метод определения меди// *Журн. аналит. химии*. - 1969. - 24, №6. - С.834 - 837.
220. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.: Изд-во "Мир", 1976. - 501 с.
221. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Изд-во "Химия", 1967. - 166 с.
222. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. - М.-Л.: Изд-во "Химия", 1964. - 279 с.
223. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. - М.: Изд-во "Мир", 1979. - 376 с.
224. Gonick F., Fernellius W.C., Douglas B.F. Silver ion complexes with 2-thenoylaniline and 2-furfurylamine// *J. Amer. Chem. Soc.* - 1954. - 76, №20. P.5253 - 5254.



225. Пятницкий И.В., Пилипюк Я.С. Атомно-абсорбционное определение серебра после экстракции хлороформным раствором коричневой кислоты, содержащей пиридин// Укр. хим. журн. - 1977. - 43, №6. С.639 - 641.
226. Справочник химика, т.2. - М.-Л.: Изд-во "Химия", 1964. -С.569.
227. Пятницкий И.В., Аме Омде, Сухан В.В. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. 3. Экстракция железа, кобальта, никеля и меди н.масляной и бром-масляной кислотами в присутствии аминов// Журн. аналит. химии. - 1973. - 28, №1.- С.50 -53.
228. Albert A., Coléracre R., Phillips J. The strength heterocyclic bases// J. Chem. Soc.- 1948.- №12. - P.2240 - 2243.
229. Атомно-абсорбционное определение кадмия в природной воде после концентрирования каприновой кислотой и аминами/ Т.А.Онищенко, В.К.Онищенко, И.В.Пятницкий, В.В.Сухан// Журн. аналит. химии. - 1986.- 41, №6.- С.1040 -1045.
230. Атомно-абсорбционное определение никеля в природной воде после экстракционного концентрирования каприновой кислотой и аминами/ Т.А.Онищенко, В.К.Онищенко, В.И.Кашпор, И.В.Пятницкий, В.В.Сухан// Укр. хим. журн.- 1986.- 52, №6.- С.634 - 637.
231. Экстракционное концентрирование микроколичеств цинка каприновой кислотой и аминами/ Т.А.Онищенко, В.К.Онищенко, В.В.Сухан, Е.В.Князева// Укр. хим. журн.- 1987. - 53, №6.-С.
232. Линник П.Н., Набиванец В.И. Комплексообразование ионов металлов в природных водах// Гидробиол. журн.- 1983.- 19, №3.- С.82 - 95.
233. Mantoura R.F.C., Dixon A., Riley J.P. The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters// Thalassia jugosl.- 1978. - 14, №1/2 . - P.127 - 145.

6. Методы определения вредных примесей в воде водоемов/ под ред. А.П.Шидковой. - М.: Изд-во "Медицина, 1981. - 376 с.
7. Применение каприновой кислоты для концентрирования микроколичества марганца/ И.В.Пятницкий, В.В.Сухан, Т.А.Онищенко, Ю.К.Онищенко, В.Н.Кашпор// Укр. хим. журн.- 1985.- 51, №2.- С.193-197.
8. Экстракция кобальта(II) каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотами в присутствии аминов/ Т.А.Онищенко, И.В.Пятницкий, В.В.Сухан, Ю.К.Онищенко, В.Н.Кашпор// Укр. хим. журн.- 1986.- 52, №2. - С.167 - 171.
9. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди в речных водах с предварительным концентрированием каприновой кислотой и бензилламином// Т.А.Онищенко, И.В.Пятницкий, Ю.К.Онищенко, В.В.Сухан, В.Н.Кашпор// Журн. аналит. химии.-1983.- 40, №9.- С.1595 - 1600.
10. Экстракционное концентрирование свинца каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой в присутствии аминов/ Т.А.Онищенко, Ю.К.Онищенко, В.В.Сухан, И.В.Пятницкий, А.В.Врчук// Журн.аналит. химии.- 1987.- 42, №9.- С.1616 - 1620.
39. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев В.А. Руководство по химическому анализу вод суши. - Л.: Гидролитиздат, 1973. - 269 с.
40. Государственные стандарты Союза ССР. Вода питьевая. Методы анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1976.- 193 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица I.

Распределение пиридина между 0,5 М водным раствором  $\text{NaNO}_3$  и 1 М раствором каприновой кислоты в гептане ( $P = 0,95$ )

pH	$C_{Py}$	$[Py]_{(o)}$	$[Py]_{(n)}$	$K_D$
6,3	0,2814	0,1853	$17,55 \cdot 10^{-2}$	3,57
6,1	0,3377	0,1887	$15,28 \cdot 10^{-2}$	3,57
6,2	0,3940	0,2527	$17,22 \cdot 10^{-2}$	3,50
5,8	0,4503	0,2342	$16,26 \cdot 10^{-2}$	3,74
6,3	0,4503	0,2631	$19,22 \cdot 10^{-2}$	3,07
6,0	0,4764	0,2627	$18,03 \cdot 10^{-2}$	3,27
				$3,45 \pm 0,25$



Таблица 2.

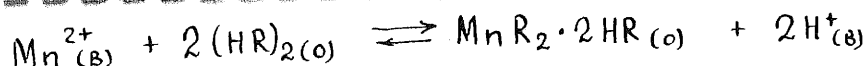
Распределение 1,10-фенантролина между 0,5 М водным раствором  $\text{NaNO}_3$  и 1 М растворами монокарбоновых кислот в смеси (5:1) гептана и нитробензола ( $P = 0,95$ )

pH	: $C_{\text{Phen}}$	: $[\text{Phen}]_{(o)}$	: $[\text{Phen}]_{(v)}$	: $K_D$
Каприновая кислота				
3,7	: 0,1333	: 0,0334	: $6,23 \cdot 10^{-3}$	: 5,36
4,2	: 0,1333	: 0,0636	: $1,05 \cdot 10^{-2}$	: 6,04
4,4	: 0,1335	: 0,0795	: $1,29 \cdot 10^{-2}$	: 6,15
3,4	: 0,2000	: 0,0270	: $4,75 \cdot 10^{-3}$	: 5,69
5,3	: 0,2000	: 0,1629	: $2,56 \cdot 10^{-2}$	: 6,36
4,4	: 0,3000	: 0,1662	: $2,94 \cdot 10^{-2}$	: 5,65
				$5,92 \pm 0,32$
$\alpha$ -Бромкаприновая кислота				
1,4	: 0,1248	: 0,0362	: $2,49 \cdot 10^{-5}$	: $1,46 \cdot 10^3$
1,6	: 0,1297	: 0,0656	: $3,71 \cdot 10^{-5}$	: $1,50 \cdot 10^3$
1,9	: 0,1620	: 0,0876	: $6,17 \cdot 10^{-5}$	: $1,42 \cdot 10^3$
2,4	: 0,1620	: 0,1294	: $8,65 \cdot 10^{-5}$	: $1,49 \cdot 10^3$
2,2	: 0,1636	: 0,1346	: $9,06 \cdot 10^{-5}$	: $1,50 \cdot 10^3$
2,9	: 0,3669	: 0,3290	: $2,25 \cdot 10^{-4}$	: $1,47 \cdot 10^3$
				$(1,47 \pm 0,03) \cdot 10^3$

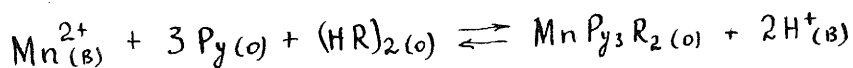
Таблица 3.

Константы экстракции металлов каприновой кислотой а также каприновой и  $\alpha$ -бромкаприновой кислотой и аминами ( $P = 0,95$ )

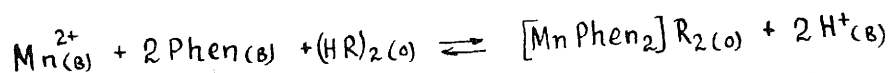
pH	$C_{M^{2+}}$	$\lg D$	$[(HR)_2]_{(o)}$	$Am[Am]_o$	$\lg K_{ex}$
				$([Phen]_{(B)})$	
1	2	3	4	5	6



5,90	: 0,001	: 0,20	: 0,480	:	-	: - 10,96
6,00	: 0,001	: 0,45	: 0,467	:	-	: - 10,89
6,20	: 0,001	: 0,85	: 0,462	:	-	: - 10,86
6,30	: 0,01	: 0,93	: 0,465	:	-	: - 11,00
6,45	: 0,01	: 1,48	: 0,460	:	-	: - 10,75
6,70	: 0,01	: 1,91	: 0,410	:	-	: - 10,71
						<u>-(10,86 <math>\pm</math> 0,08)</u>



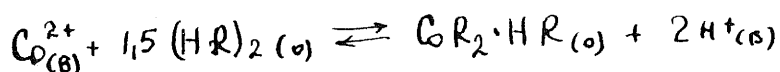
6,20	: 0,001	: 0,60	: 0,472	: 0,315	:	- 9,96
6,53	: 0,001	: 1,26	: 0,457	: 0,350	:	- 10,06
6,58	: 0,001	: 1,42	: 0,464	: 0,353	:	- 10,03
6,70	: 0,01	: 1,75	: 0,450	: 0,361	:	- 9,88
6,75	: 0,01	: 1,82	: 0,447	: 0,364	:	- 9,90
7,06	: 0,01	: 2,45	: 0,414	: 0,375	:	- 9,88
						<u>-(9,95 <math>\pm</math> 0,09)</u>



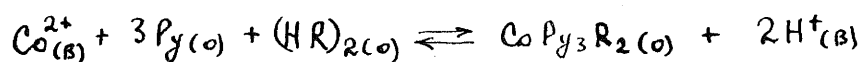
4,00	: 0,0001	: 0,15	: 0,499	: 0,0032	:	- 7,55
4,20	: 0,001	: 0,50	: 0,498	: 0,0039	:	- 7,60
4,50	: 0,001	: 1,10	: 0,495	: 0,0049	:	- 7,60
4,75	: 0,01	: 1,55	: 0,485	: 0,0094	:	- 7,74
5,00	: 0,01	: 2,10	: 0,482	: 0,0102	:	- 7,58

Продолжение таблицы 3.

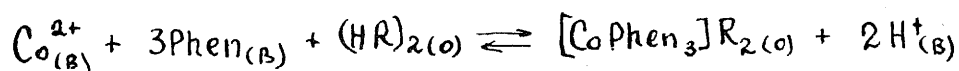
1	2	3	4	5	6
5,25	0,01	2,60	0,480	0,0133	- 7,58
					- (7,59 ± 0,03)



5,70	0,001	0,70	0,470	-	- 10,23
5,80	0,01	0,87	0,467	-	- 10,23
6,05	0,01	1,33	0,462	-	- 10,27
6,20	0,04	1,70	0,412	-	- 10,12
6,60	0,04	2,34	0,395	-	- 10,25
6,86	0,04	2,86	0,377	-	- 10,23
					- (10,22 ± 0,05)



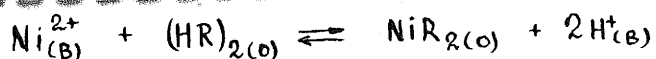
5,38	0,0002	0,36	0,490	0,333	- 8,63
5,60	0,001	0,90	0,484	0,353	- 8,63
5,90	0,002	1,45	0,478	0,366	- 8,72
6,10	0,01	1,85	0,470	0,354	- 8,67
6,40	0,01	2,35	0,455	0,359	- 8,67
6,60	0,02	2,85	0,447	0,338	- 8,59
					- (8,64 ± 0,06)



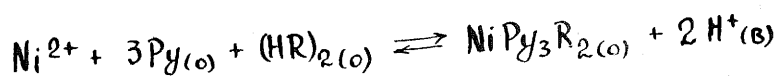
4,80	0,0005	-0,20	0,498	0,0058	- 9,50
5,05	0,0005	0,33	0,497	0,0063	- 9,47
5,40	0,001	0,97	0,496	0,0065	- 9,53
5,60	0,001	1,40	0,495	0,0066	- 9,49
5,90	0,005	1,95	0,490	0,0121	- 9,54
6,15	0,005	2,43	0,487	0,0122	- 9,56
					- (9,52 ± 0,04)

Продолжение таблицы 3.

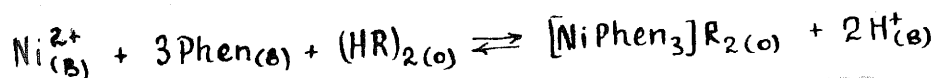
1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---



5,90	: 0,002	: 0,89	: 0,478	:	- : - 10,59
6,10	: 0,002	: 1,30	: 0,470	:	- : - 10,57
6,35	: 0,002	: 1,70	: 0,465	:	- : - 10,57
6,50	: 0,002	: 2,09	: 0,460	:	- : - 10,56
6,72	: 0,01	: 2,48	: 0,437	:	- : - 10,60
6,83	: 0,01	: 2,69	: 0,417	:	- : - 10,59
					- (10,60 ± 0,04)



5,20	: 0,001	: 0,30	: 0,459	:	0,325 : - 8,32
5,50	: 0,001	: 0,90	: 0,487	:	0,365 : - 8,44
5,87	: 0,001	: 1,68	: 0,479	:	0,367 : - 8,44
6,00	: 0,002	: 1,80	: 0,473	:	0,369 : - 8,46
6,15	: 0,002	: 2,20	: 0,468	:	0,374 : - 8,49
6,30	: 0,002	: 2,56	: 0,463	:	0,377 : - 8,44
					- (8,44 ± 0,05)

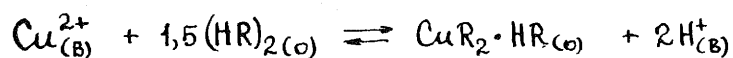


4,10	: 0,0002	: 0,00	: 0,499	:	0,0031 : - 7,90
4,20	: 0,0002	: 0,33	: 0,499	:	0,0039 : - 7,77
4,50	: 0,001	: 0,90	: 0,498	:	0,0048 : - 7,79
4,70	: 0,001	: 1,30	: 0,496	:	0,0054 : - 7,79
4,90	: 0,005	: 1,60	: 0,493	:	0,0106 : - 7,89
5,10	: 0,005	: 2,00	: 0,492	:	0,0111 : - 7,89
					- (7,84 ± 0,05)



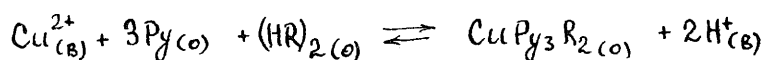
Продолжение таблицы 3.

1	:	2	:	3	:	4	:	5	:	6
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



4,20	:	0,001	:	0,20	:	0,495	:	-	:	- 7,75
4,50	:	0,002	:	0,70	:	0,495	:	-	:	- 7,84
4,70	:	0,002	:	1,10	:	0,493	:	-	:	- 7,83
4,90	:	0,01	:	1,50	:	0,480	:	-	:	- 7,84
5,15	:	0,02	:	2,10	:	0,462	:	-	:	- 7,70
5,40	:	0,02	:	2,50	:	0,457	:	-	:	- 7,80

- (7,79 ± 0,06)



4,55	:	0,002	:	0,50	:	0,494	:	0,235	:	- 6,10
4,80	:	0,01	:	1,20	:	0,465	:	0,211	:	- 6,06
5,00	:	0,02	:	1,50	:	0,472	:	0,250	:	- 5,96
5,30	:	0,02	:	2,50	:	0,467	:	0,268	:	- 6,15
5,50	:	0,02	:	2,80	:	0,465	:	0,303	:	- 6,32
5,70	:	0,02	:	3,25	:	0,462	:	0,318	:	- 6,31

- (6,15 ± 0,13)



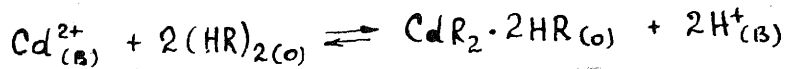
4,50	:	0,0001	:	0,00	:	0,499	:	0,0054	:	- 8,90
4,90	:	0,0002	:	0,50	:	0,496	:	0,0062	:	- 9,00
5,10	:	0,001	:	0,93	:	0,494	:	0,0063	:	- 8,96
5,35	:	0,001	:	1,33	:	0,490	:	0,0066	:	- 9,06
5,50	:	0,005	:	1,65	:	0,466	:	0,0065	:	- 9,03
5,70	:	0,005	:	2,00	:	0,465	:	0,0127	:	- 9,06

- (9,00 ± 0,06)

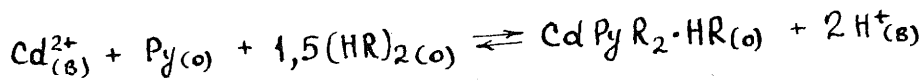


Продолжение таблицы 3.

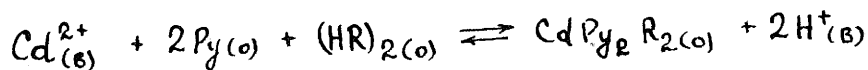
I	2	3	4	5
---	---	---	---	---



5,00	: 0,0001	: 0,00	: 0,495	: -	: - 9,11
5,40	: 0,0001	: 0,90	: 0,487	: -	: - 9,27
5,60	: 0,0001	: 1,30	: 0,485	: -	: - 9,27
5,80	: 0,002	: 1,85	: 0,476	: -	: - 9,10
6,00	: 0,01	: 2,21	: 0,457	: -	: - 9,11
6,20	: 0,01	: 2,55	: 0,450	: -	: - 9,16
					- (9,22 ± 0,12)



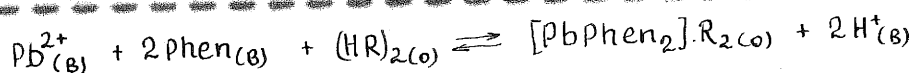
4,60	: 0,0005	: 0,73	: 0,496	: 0,202	: - 7,37
4,90	: 0,001	: 1,33	: 0,493	: 0,266	: - 7,43
5,00	: 0,001	: 1,50	: 0,492	: 0,263	: - 7,49
5,15	: 0,01	: 1,85	: 0,489	: 0,302	: - 7,44
5,30	: 0,01	: 2,20	: 0,488	: 0,321	: - 7,48
5,50	: 0,01	: 2,55	: 0,470	: 0,341	: - 7,44
					- (7,45 ± 0,05)



5,60	: 0,02	: 2,72	: 0,465	: 0,341	: - 7,21
5,75	: 0,02	: 2,98	: 0,460	: 0,342	: - 7,25
5,90	: 0,02	: 3,20	: 0,457	: 0,341	: - 7,12
6,19	: 0,02	: 3,55	: 0,455	: 0,447	: - 7,38
6,25	: 0,04	: 3,90	: 0,369	: 0,320	: - 7,24
6,35	: 0,04	: 4,10	: 0,374	: 0,321	: - 7,23
					- (7,23 ± 0,09)

Продолжение таблиц 3.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---



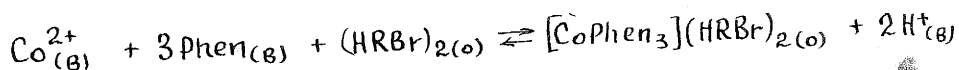
3,50	: 0,0005	: 0,15	: 0,499	: 0,0015	: - 6,54
3,75	: 0,001	: 0,60	: 0,496	: 0,0021	: - 6,59
4,00	: 0,002	: 1,10	: 0,497	: 0,0029	: - 6,58
4,20	: 0,002	: 1,45	: 0,496	: 0,0037	: - 6,64
4,50	: 0,005	: 2,05	: 0,492	: 0,0049	: - 6,63
4,80	: 0,005	: 2,70	: 0,491	: 0,0096	: - 6,57

- (6,59 ± 0,04)



2,55	: 0,0005	: 1,25	: 0,482	: 2,90 · 10 <sup>-5</sup>	: - 2,00
2,75	: 0,001	: 1,65	: 0,479	: 2,94 · 10 <sup>-5</sup>	: - 2,06
3,00	: 0,001	: 2,10	: 0,476	: 3,07 · 10 <sup>-5</sup>	: - 2,15
3,20	: 0,002	: 2,50	: 0,473	: 3,01 · 10 <sup>-5</sup>	: - 2,12
3,40	: 0,002	: 2,90	: 0,468	: 3,05 · 10 <sup>-5</sup>	: - 2,13
3,65	: 0,005	: 3,35	: 0,460	: 2,68 · 10 <sup>-5</sup>	: - 2,07

- (2,10 ± 0,05)



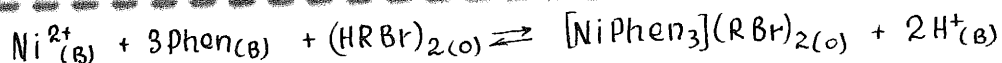
0,50	: 0,0001	: 0,25	: 0,499	: 3,2 · 10 <sup>-6</sup>	: - 1,05
1,00	: 0,0001	: 0,67	: 0,496	: 4,8 · 10 <sup>-6</sup>	: - 1,03
1,25	: 0,0005	: 1,15	: 0,497	: 7,7 · 10 <sup>-6</sup>	: - 1,05
1,50	: 0,001	: 1,67	: 0,494	: 1,16 · 10 <sup>-5</sup>	: - 1,02
1,75	: 0,001	: 2,10	: 0,491	: 1,57 · 10 <sup>-5</sup>	: - 1,09
2,00	: 0,002	: 2,67	: 0,488	: 2,03 · 10 <sup>-5</sup>	: - 1,02

- (1,04 ± 0,03)



Продолжение таблицы 3.

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---



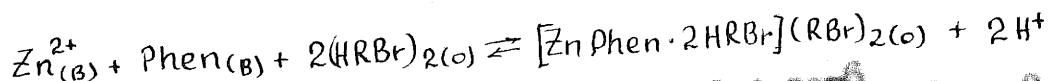
0,35	: 0,0001	: 0,00	: 0,500	: $1,2 \cdot 10^{-5}$	: - 0,40
0,50	: 0,0001	: 0,30	: 0,500	: $1,6 \cdot 10^{-5}$	: - 0,40
0,75	: 0,0005	: 0,81	: 0,498	: $2,8 \cdot 10^{-5}$	: - 0,39
1,00	: 0,0005	: 1,29	: 0,497	: $4,8 \cdot 10^{-5}$	: - 0,41
1,20	: 0,001	: 1,70	: 0,496	: $7,0 \cdot 10^{-5}$	: - 0,39
1,35	: 0,001	: 2,02	: 0,493	: $9,1 \cdot 10^{-5}$	: - 0,37
1,55	: 0,005	: 2,40	: 0,491	: $1,20 \cdot 10^{-5}$	: - 0,39

- (0,39 ± 0,01)



0,33	: 0,0001	: 0,50	: 0,500	: $1,1 \cdot 10^{-5}$	: - 0,44
0,50	: 0,0001	: 0,78	: 0,500	: $1,6 \cdot 10^{-5}$	: - 0,49
0,75	: 0,0005	: 1,30	: 0,498	: $2,8 \cdot 10^{-5}$	: - 0,41
0,95	: 0,0005	: 1,73	: 0,497	: $4,2 \cdot 10^{-5}$	: - 0,44
1,30	: 0,001	: 2,47	: 0,493	: $8,9 \cdot 10^{-5}$	: - 0,48
1,55	: 0,001	: 2,95	: 0,491	: $1,20 \cdot 10^{-5}$	: - 0,47
1,80	: 0,005	: 3,45	: 0,482	: $1,40 \cdot 10^{-5}$	: - 0,48

- (0,45 ± 0,03)

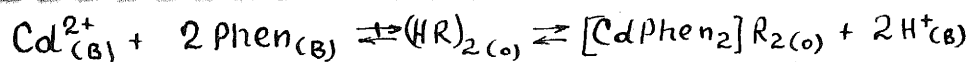


1,15	: 0,0001	: 0,73	: 0,496	: $6,4 \cdot 10^{-5}$	: - 0,73
1,65	: 0,001	: 1,76	: 0,492	: $1,41 \cdot 10^{-5}$	: - 0,78
1,85	: 0,001	: 2,20	: 0,490	: $1,79 \cdot 10^{-5}$	: - 0,78
2,05	: 0,001	: 2,59	: 0,489	: $2,16 \cdot 10^{-5}$	: - 0,79
2,20	: 0,005	: 2,90	: 0,482	: $2,21 \cdot 10^{-5}$	: - 0,78
2,50	: 0,01	: 3,50	: 0,475	: $2,28 \cdot 10^{-5}$	: - 0,77

- (0,76 ± 0,03)

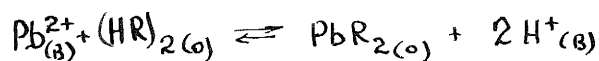
Продолжение таблицы 3.

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---



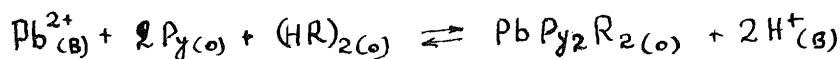
3,72	: 0,0001	: 0,10	: 0,499	: 0,0020	: - 7,04
4,00	: 0,0001	: 0,74	: 0,499	: 0,0031	: - 7,14
4,25	: 0,0005	: 1,10	: 0,498	: 0,0041	: - 7,09
4,50	: 0,001	: 1,60	: 0,497	: 0,0049	: - 7,09
4,70	: 0,002	: 1,90	: 0,495	: 0,0053	: - 7,19
5,00	: 0,005	: 2,50	: 0,490	: 0,0051	: - 7,19
5,25	: 0,005	: 3,10	: 0,485	: 0,0054	: - 7,08

- (7,12 ± 0,04)



3,90	: 0,001	: - 0,15	: 0,498	: -	: - 7,65
4,20	: 0,001	: 0,40	: 0,497	: -	: - 7,70
4,45	: 0,001	: 0,95	: 0,494	: -	: - 7,64
4,70	: 0,001	: 1,40	: 0,493	: -	: - 7,69
5,00	: 0,01	: 2,05	: 0,485	: -	: - 7,63
5,20	: 0,01	: 2,35	: 0,485	: -	: - 7,72

- (7,67 ± 0,04)

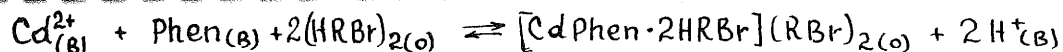


4,55	: 0,001	: 1,20	: 0,497	: 0,168	: - 6,14
4,70	: 0,002	: 1,70	: 0,495	: 0,223	: - 6,05
4,90	: 0,002	: 2,00	: 0,494	: 0,263	: - 6,35
5,10	: 0,005	: 2,55	: 0,490	: 0,314	: - 6,34
5,35	: 0,01	: 2,95	: 0,480	: 0,321	: - 6,43
5,55	: 0,01	: 3,45	: 0,475	: 0,337	: - 6,38

- (6,29 ± 0,14)

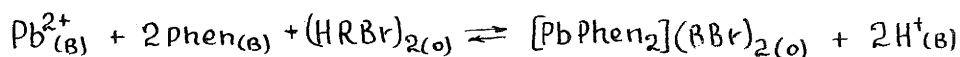
Продолжение таблицы 3.

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---



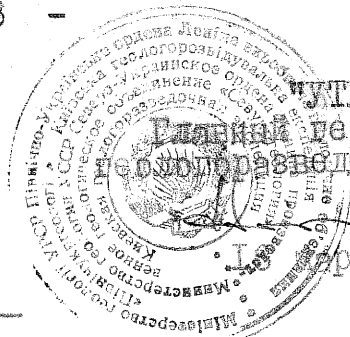
1,20	: 0,00005	: 0,75	: 0,495	: $6,9 \cdot 10^{-5}$	: - 0,95
1,50	: 0,0001	: 1,40	: 0,493	: $1,16 \cdot 10^{-5}$	: - 0,93
1,75	: 0,0001	: 1,90	: 0,492	: $1,63 \cdot 10^{-5}$	: - 0,94
2,00	: 0,0002	: 2,40	: 0,490	: $2,10 \cdot 10^{-5}$	: - 0,95
2,20	: 0,0005	: 2,80	: 0,487	: $2,47 \cdot 10^{-5}$	: - 0,94
2,45	: 0,001	: 3,35	: 0,485	: $2,74 \cdot 10^{-5}$	: - 0,90
2,65	: 0,001	: 3,75	: 0,482	: $2,93 \cdot 10^{-5}$	: - 0,90

$-(0,93 \pm 0,02)$



2,20	: 0,001	: 1,72	: 0,486	: $2,36 \cdot 10^{-5}$	: - 0,61
2,50	: 0,002	: 2,40	: 0,483	: $2,62 \cdot 10^{-5}$	: - 0,61
2,70	: 0,002	: 2,77	: 0,480	: $2,78 \cdot 10^{-5}$	: - 0,64
2,91	: 0,002	: 3,13	: 0,475	: $2,52 \cdot 10^{-5}$	: - 0,64
3,20	: 0,01	: 3,74	: 0,470	: $2,61 \cdot 10^{-5}$	: - 0,65
3,35	: 0,02	: 4,10	: 0,467	: $2,64 \cdot 10^{-5}$	: - 0,60

$-(0,63 \pm 0,03)$



А.А.Ващенко

10 марта 1988 г.

А К Т

внедрения методики атомно-абсорбционного  
определения меди, цинка, никеля, свинца в  
природных водах

Центральной лабораторией была апробирована методика атомно-абсорбционного определения ряда тяжелых токсических металлов в природных водах, разработанная на кафедре химии Житомирского государственного педагогического института им.Ивана Франко т.Онищенко Т.А. под руководством профессора Пятницкого И.В. и профессора Сухана В.В.

Методика основана на групповом концентрировании ряда металлов методом экстракции в виде разнолигандного комплекса и последующим атомным абсорбционным определением их.

По сравнению с известными, данная методика дает преимущество в групповом концентрировании 8 металлов и затем последующего их атомно-абсорбционного определения.

Методика внедрена в качестве рядовых определений металлов в поверхностных водах. Методика удовлетворяет требованиям качества.

Предлагаемая методика рассмотрена Методическим советом ЦЛ и рекомендована к внедрению. Протокол № 5 от 11.03.88 г.

Начальник Центральной  
лаборатории

Ю.Д.Беляев