

УДК 542.61 : 546.56

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В РЕЧНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ КАПРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И БЕНЗИЛАМИНОМ

**ОНИЩЕНКО Т. А., ПЯТНИЦКИЙ И. В., ОНИЩЕНКО Ю. К.,
СУХАН В. В. и КАШПОР В. Н.**

Экстракционное концентрирование металлов в сочетании с различными методами последующего определения широко используют в аналитической практике [1, 2]. Для экстракционного концентрирования меди пригодны дитиокарбаминаты [3, 4], 8-оксихинолин и дитизон [5], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [6] и некоторые другие реагенты [7—10]. Ранее показано [11], что эффективное концентрирование ряда элементов возможно при использовании растворов каприновой кислоты в хлороформе в присутствии некоторых аминов.

Целью настоящей работы является выбор условий экстракционного концентрирования меди растворами каприновой кислоты в присутствии 1,10-фенантролина, пиридина или бензиламина и разработка на этой основе экстракционно-атомно-абсорбционного метода определения меди в речных водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракцию проводили 1 М раствором каприновой кислоты в органических растворителях, а также раствором кислоты в присутствии аминов при постоянной ионной силе, создаваемой 0,5 М раствором NaNO_3 . Необходимую кислотность растворов создавали прибавлением NaOH или HNO_3 и контролировали на рН-метре рН-340 стеклянным электродом. Содержание меди определяли в одной из фаз, где она была меньшей, содержание меди в другой фазе находили по разности. Для определения меди в водной фазе использовали 4-(2-пиридилазо)резорцин [12], а в органической — диэтилдитиокарбаминат натрия [13]. Спектры поглощения экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-4А, осциллополюграммы регистрировали с использованием осциллографического полюрографа ПО-5122 с добавлением в экстракт этанола (1:2) на фоне 0,1 М раствора LiCl с донной ртутью в качестве электрода сравнения. Медь в экстрактах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-302, используя в качестве источника излучения лампу ВСБ-2 при токе 120 мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение комплексов меди между водой и органическим растворителем. В работе [11] комплексы металлов с каприновой кислотой экстрагировали хлороформом. Однако он малоприменим при определении металлов атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией. Учитывая необходимость горючести и малой растворимости органического растворителя в воде, что особенно важно при экстракции из большого объема водной фазы, в качестве растворителя испытали *n*-гептан и толуол, хорошо экстрагирующие комплексы меди с каприновой кислотой (рис. 1). Коэффициент распределения металла между водой и 1 М раствором каприновой кислоты в *n*-гептане или толуоле достигает $2,0 \cdot 10^4$. При этом экстракционная кривая для *n*-гептана несколько сдвинута в более кислую область. Учитывая меньшую растворимость в воде, а также меньшую плотность, обеспечивающую лучшее разделение фаз при экстракции, в качестве растворителя каприновой кислоты выбрали *n*-гептан.

В отличие от марганца [11] экстракция меди(II) в присутствии 1,10-фенантролина резко уменьшается. Так, коэффициент распределения меди, при рН максимальной экстракции 6,5—8 уменьшается с $2,0 \cdot 10^4$ до $9,0 \cdot 10^2$. Пиридин практически не влияет на экстракцию меди, а в прису-

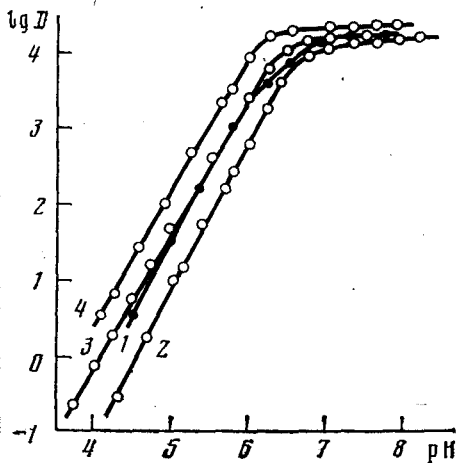


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость экстракции Cu(II) 1 М растворами каприновой кислоты от pH: 1 — гептан; 2 — толуол; 3 — гептан в присутствии 0,5 М пиридина; 4 — гептан в присутствии 0,5 М бензиламина. $c_{\text{Cu}} = 8 \cdot 10^{-2}$ М; $V_0 = V_{\text{в}} = 10$ мл

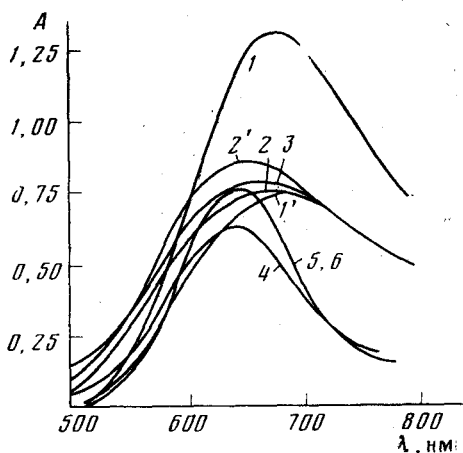


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения меди(II) с каприновой кислотой (1, 1') в *n*-гептане и в присутствии пиридина (2, 2'), бензиламина (3) и 1,10-фенантролина (4–6) $c_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М; концентрация каприновой кислоты равна 1 М, пиридина — 0,5 М; 1,10-фенантролина — $5 \cdot 10^{-3}$ (4), $1 \cdot 10^{-2}$ (5), и $5 \cdot 10^{-2}$ М (6); pH: 1, 2 — 6,2; 3 — 7,0; 4–6 — 7,1; 1', 2' — 7,3; $l = 1$ см

ствии бензиламина коэффициент распределения ее увеличивается (рис. 1).

Состав экстрагирующихся комплексов. В зависимости от pH раствора медь(II) с каприновой кислотой экстрагируется в виде двух соединений, различающихся спектрами поглощения (рис. 2). Спектры поглощения комплексов меди изменяются и в присутствии аминов, что свидетельствует об изменении схемы комплексообразования и экстракции смешанолигандных комплексов. При этом в присутствии пиридина в зависимости от pH раствора также экстрагируются различные соединения (рис. 2).

Молярные соотношения компонентов в экстрагирующихся соединениях определяли методом сдвига равновесия при постоянных pH, концентрации меди(II) и аминов и переменной концентрации каприновой кислоты (рис. 3). Так как 1,10-фенантролин образует с Cu(II) прочные комплексы, их соотношение в смешанолигандном комплексе определяли методом молярных отношений. Для определения соотношения Cu(II) к пиридину применяли экстракционный вариант спектрофотометрического метода сдвига равновесия, используя небольшое различие в спектрах поглощения двухкомпонентных и смешанолигандных комплексов при 320 нм.

При определении соотношения компонентов в экстрагирующихся комплексах использовали также полярографию неводных растворов [14]. Для обратимо восстанавливающегося комплекса наклон линейной зависимости потенциала полуволны ($E_{1/2}$) от логарифма активности комплексообразующего агента равен $0,058 \cdot p \cdot n^{-1}$, где p — координационное число, n — число участвующих в процессе электронов. Молярное соотношение компонентов в экстрагирующихся соединениях определяли по зависимости потенциала пика ($E_{\text{п}}$) осциллополярограмм от концентрации каприновой кислоты или аминов. Если процесс обратим, потенциал пика, так же как и $E_{1/2}$, линейно смещается в область отрицательных потенциалов с ростом концентрации лиганда. В некоторых случаях с ростом концентрации лиганда потенциал смещается к более положительным значениям потенциалов. Это наблюдалось для экстрактов комплекса ме-

Рис. 3. Определение соотношения медь(II) : каприновая кислота в отсутствие аминов (1, 2) и в присутствии пиридина (3, 4), бензиламина (5), 1,10-фенантролина (6), а также соотношения медь(II) : пиридин (7, 8) в смешанолигандных комплексах. Исходная концентрация меди равна $3 \cdot 10^{-5}$ (1-6) и $2,5 \cdot 10^{-3}$ (7, 8) М; рН: 1 — 6,1; 2 — 7,5; 3, 7 — 6,2; 4 — 7,8; 5, 8 — 7,2; 6 — 7,0; концентрация каприновой кислоты — 1 М; пиридина (3, 4) и бензиламина (5) — 0,5 М; 1,10-фенантролина (6) — 0,05 М; $V_0 = V_B = 10$ мл

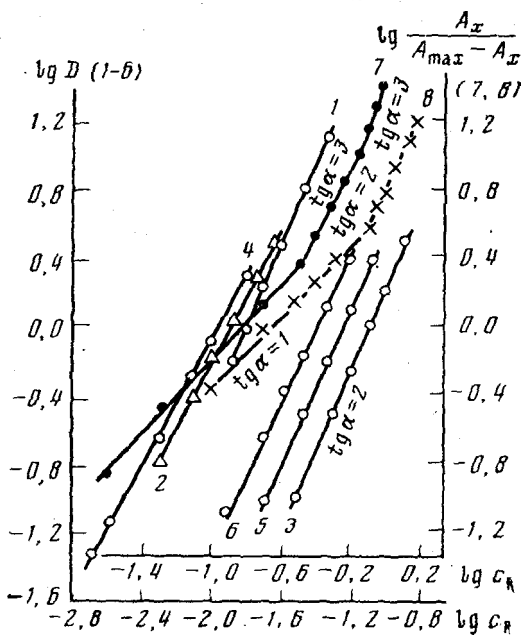


Рис. 3

ди с каприновой кислотой (рН < 6,8) при большом избытке последней и может быть объяснено каталитическим эффектом лиганда на электровосстановление комплекса [15]. Полученные данные приведены на рис. 4.

Анализ полученных данных (рис. 3 и 4) показывает, что в зависимости от рН среды медь(II) с каприновой кислотой экстрагируется в виде соединений с молярными соотношениями 1 : 3 (рН 4,5—6,8) и 1 : 2 (при рН > 6,8). В присутствии аминов молярное соотношение медь(II) : каприновая кислота = 1 : 2. Присоединение аминов происходит ступенчато. При избытке 1,10-фенантролина соотношение компонентов в экстрагирующемся комплексе $Cu : 1,10\text{-фенантролин} : \text{кислота} = 1 : 2 : 2$ (рис. 2), а

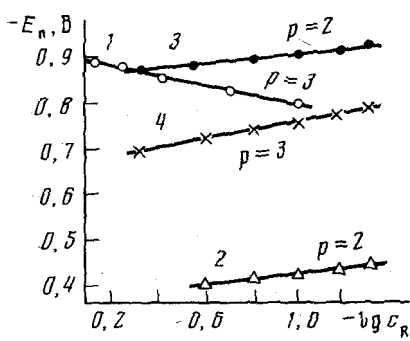


Рис. 4

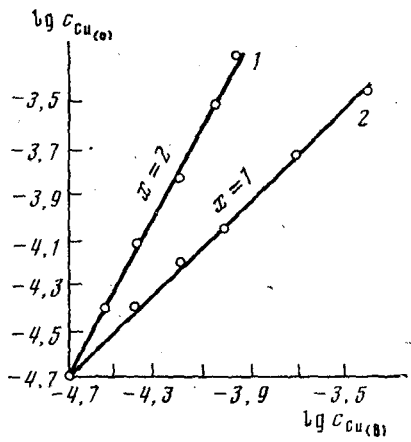


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $E_n - \lg c_R$ при осциллополярографическом восстановлении меди(II) в соединениях с каприновой кислотой и аминами. 1 — каприновая кислота; 2 и 3 — пиридин; 4 — бензиламин; концентрация меди(II) равна $5 \cdot 10^{-5}$ М, каприновой кислоты (2-4) — 1 М; рН: 1, 2 — 6,2; 3 — 7,2; 4 — 6,5

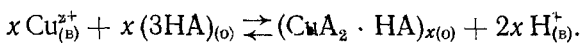
Рис. 5. Зависимость $\lg c_{Cu(O)} - \lg c_{Cu(O)}$ при экстракции меди каприновой кислотой в отсутствие (1) и в присутствии пиридина (2). Концентрация каприновой кислоты 1 М; пиридина — 0,5 М; рН: 1 — 4,7; 2 — 4,2; $V_0 = V_B = 10$ мл

при избытке пиридина в зависимости от рН раствора извлекаются два комплекса, в которых соотношение $\text{Cu} : \text{пиридин} : \text{кислота}$ равно $1 : 3 : 2$ (рН 4,1—6,8) и $1 : 2 : 2$ (при рН > 6,8).

Из данных рис. 4 следует, что и при рН < 6,8 в присутствии пиридина в состав экстрагируемого комплекса меди (II) входит две молекулы амина, если его концентрация $\leq 0,25$ М. При больших концентрациях пиридина на осциллополюграме появляется второй пик, что свидетельствует об образовании комплекса с тремя молекулами амина. Для комплекса меди с бензиламином и каприновой кислотой получено соотношение компонентов $1 : 3 : 2$.

Как уже указывалось, для комплекса меди с 1,10-фенантролином и каприновой кислотой получено соотношение компонентов $1 : 2 : 2$. Так как 1,10-фенантролин является бидентатным лигандом, то при координационном числе меди, равном четырем, можно предположить, что образующееся соединение является ионным ассоциатом фенантролината меди и каприновой кислоты. Это обуславливает уменьшение коэффициента распределения каприната меди при добавлении амина.

Для всех комплексов прямолинейный участок зависимости $\lg D - \text{pH}$ дает наклон, равный двум, что указывает на участие в реакциях комплексообразования двух ионов водорода. Исходя из полученных данных, а также учитывая возможную полимеризацию комплексов [16], равновесие экстракции меди каприновой кислотой можно представить



Константа экстракции примет вид

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_{x(о)}] \cdot [\text{H}^+]_{(в)}^{2x}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(в)}^x \cdot [\text{HA}]_{(о)}^{3x}} \quad (1)$$

Если в органической фазе медь находится только в виде указанного комплекса, тогда ее концентрация равна

$$c_{\text{Cu}_{(о)}} = x [(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_{x(о)}] = \frac{x (c_{\text{Cu}_{(в)}})^x \cdot \gamma_{\text{Cu}}^x \cdot K_{\text{ex}} \cdot [\text{HA}]_{(о)}^{3x}}{[\text{H}^+]_{(в)}^{2x}} \quad (2)$$

где γ_{Cu} — коэффициент побочных реакций, учитывающий гидролиз и комплексообразование меди в водной фазе.

После логарифмирования получим

$$\lg c_{\text{Cu}_{(о)}} = x (\lg c_{\text{Cu}_{(в)}}) + \lg \gamma_{\text{Cu}} - 2 \lg [\text{H}^+]_{(в)} + \lg K_{\text{ex}} \cdot [\text{HA}]_{(о)}^{3x} + \lg x \quad (3)$$

Если медь экстрагировать при постоянных $[\text{HA}]_{(о)}$ и рН, $\lg \gamma_{\text{Cu}}$ является также постоянной величиной, и зависимость $\lg c_{\text{Cu}_{(о)}}$ от $\lg c_{\text{Cu}_{(в)}}$ выражается прямой линией с наклоном x . Такая зависимость получена нами для комплекса меди с каприновой кислотой и для смешанолигандного комплекса с пиридином.

Согласно приведенным на рис. 5 данным, комплекс меди с каприновой кислотой в *n*-гептане димеризован, а смешанолигандные комплексы мономерны. Таким образом, состав экстрагирующихся комплексов меди можно представить формулами: $(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_2$ (рН 4,5—6,8) и $(\text{CuA}_2)_2$ (рН > 6,8); CuPy_3A_2 (рН 4,1—6,8) и CuPy_2A_2 (рН > 6,8); CuBA_3A_2 и $\text{CuPhen}_2\text{A}_2$.

Исследование зависимости экстракции меди (II) раствором каприновой кислоты в гептане от соотношения объемов фаз показывает, что степень извлечения меди заметно не меняется при варьировании соотношения объемов водной и органической фаз от $1 : 1$ до $200 : 1$ и равна 99%. В присутствии пиридина степень извлечения также равна 99% вплоть до соотношения объемов водной и органической фаз $300 : 1$.

Атомно-абсорбционное определение меди. На основании полученных данных разработан атомно-абсорбционный метод определения меди, заключающийся во введении в пламенный атомизатор экстрактов и измерения поглощения по линии 324,7 нм. Особенность анализа состоя-

Предлагаемый метод				Экстракционно-фотометрический метод ($n = 6$)	
без добавки ($n = 7$)		с добавкой ($n = 6$)		$\bar{c} \pm \delta$	s_r
$\bar{c} \pm \delta$	s_r	$\bar{c} \pm \delta$	s_r		
$1,46 \pm 0,11$	0,07	$4,65 \pm 0,08$	0,05	$1,5 \pm 0,3$	0,16

ла в том, что в качестве горючего использовали непосредственно гептановый экстракт (аэрозоль), а в качестве окислителя — воздух с расходом 87 делений по шкале ротаметра при давлении 0,25 МПа. Поглощение измеряли при высоте луча 11 мм от плоскости горелки и ширине щели монохроматора 0,1 мм. Для предупреждения кристаллизации каприновой кислоты атомизатор слегка обогревали и после каждого измерения промывали этанолом. При двукратном расширении шкалы измерительного прибора градуировочный график линеен в интервале содержания меди 0,1—2,5 мкг/мл.

Исследование влияния других ионов на атомно-абсорбционное определение меди в экстракте показало, что более чем 500-кратные количества Ni, Co, Mn, Zn и Cd не влияют на аналитический сигнал меди, а железо при более, чем 30-кратном избытке его усиливает. Метод использован для определения меди в воде р. Тетерева, причем пробы отбирали в черте г. Житомира в соответствии с рекомендациями [17]. Мешающее влияние органических соединений устраняли кипячением воды с перманганатом калия, избыток которого разлагали раствором гидрохлорида гидроксиламина.

Выполнение определения. 1 л речной воды, подкисленной 4 мл HNO_3 (пл. 1,34), нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 0,3 М раствора KMnO_4 и кипятят 10 мин. Вводят 4 мл 1 М раствора гидрохлорида гидроксиламина, пробу охлаждают и переносят в делительную воронку вместимостью 1 л. Содержимое воронки нейтрализуют прибавлением 6,5 мл 10 М NaOH, вводят 10 мл гептанового раствора 1 М по каприновой кислоте и 0,5 М по бензиламину и экстрагируют в течение 5 мин. После расслоения экстракт фильтруют через бумажный фильтр и распыляют в атомизатор прибора С-302. В качестве раствора сравнения используют воду, предварительно очищенную от меди описанным выше способом.

Правильность метода проверяли методом введено — найдено, вводя 3,18 мкг/л меди(II) в образец речной воды, а также определением меди экстракционно-фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаминатом свинца [18] после упаривания проб. Результаты определения приведены в таблице. Предел обнаружения меди составляет 0,3 мкг/л.

ВЫВОДЫ

Исследована экстракция меди(II) 1 М растворами каприновой кислоты в толуоле и *n*-гептане, а также в *n*-гептане в присутствии пиридина, бензиламина и 1,10-фенантролина. Фотометрическими и полярографическими методами установлен состав экстрагирующихся соединений меди с каприновой кислотой и аминами. Предложен экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения меди в речных водах с пределом обнаружения 0,3 мкг/л.

Литература

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.; Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 284 с.
2. Кузьмин Н. М., Власов В. С., Красильщик В. З., Лабрвев В. Г. Заводск. лаборатория, 1977, т. 43, № 1, с. 1.
3. Chow T. I., Thompson T. G. J. Mar. Res., 1952, v. 11, p. 124.
4. Malissa H., Shoffmann E. Microchim. acta, 1955, № 1, S. 187.
5. Georbach G., Pohl F. Microchem., 1951, v. 36/37, p. 487.
6. Cheng K. L., Roger H. B. Anal. Chem., 1955, v. 35, p. 294.
7. Бусев А. И., Симонова Л. Н., Козырева Г. В., Толстякова Р. М., Мурашева С. А. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, № 2, с. 265.

8. Ejaz M., Shamus-Zuha, Die Wasim, Akhtar Anis, Chaudri S. A. Talanta, 1981, v. 28, p. 441.
9. Alexander J. E., Corcoran E. F. Limnol. Okeanogr., 1967, v. 12, p. 236.
10. Креймер С. Е., Михайлов П. М., Строгова А. В., Ломехов А. С. Ж. аналит. химии, 1964, т. 19, № 9, с. 1117.
11. Пятницкий И. В., Сухан В. В., Онищенко Т. А., Онищенко Ю. К. Укр. хим. ж., 1983, т. 49, № 6, с. 634.
12. Татаев О. А., Ахмедов С. А., Ахмедова Х. А. Ж. аналит. химии, 1969, т. 24, № 6, с. 834.
13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971, с. 244.
14. Будников Г. К., Тропольский Т. В., Улахович Н. А. Электрохимия хелатов в неводных средах. М.: Наука, 1980. 192 с.
15. Рувинский О. Е., Турьян Я. И. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, № 3, с. 543.
16. Гиндин Л. М., Холькин А. М. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н., 1969, № 2, вып. 1, с. 90.
17. Методы определения вредных веществ в воде водоемов/Под ред. Шицковой А. П. М.: Медицина, 1981, с. 5.
18. Государственные стандарты Союза ССР. Вода питьевая. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1976. 193 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
и Житомирский педагогический институт

Поступила в редакцию
17.IV.1984

SOLVENT EXTRACTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF COPPER IN RIVER WATER AFTER PRECONCENTRATION WITH CAPRIC ACID AND BENZYLAMINE

T. A. ONISHCHENKO, I. V. PYATNITSKII, Yu. K. ONISHCHENKO,
V. V. SUKHAN and V. N. KASHPOR

*T. G. Shevchenko Kiev State University and Zhitomir Pedagogic
Institute*

Extraction of copper(II) by capric acid solutions in toluene and *n*-heptane as well as in *n*-heptane in the presence of pyridine, benzylamine and 1,10-phenanthroline has been studied. The composition of copper compounds extracted by capric acid and the amines has been estimated photometrically and polarographically. An extraction-atomic absorption method has been developed for determining copper in river water with a detection limit of 0.3 $\mu\text{g/l}$.