

# ПРИМЕНЕНИЕ КАПРИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МАРГАНЦА

И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко, В. Н. Кашпор

Для концентрирования элементов перед атомно-абсорбционным определением чаще всего используют экстракцию [1]. Эффективным реагентом для экстракционного концентрирования металлов может быть каприновая кислота [2]. В настоящей статье приведены результаты более детального изучения экстракции марганца растворами каприновой кислоты в присутствии некоторых аминов и атомно-абсорбционного определения марганца в экстракте.

Марганец экстрагировали 1 М растворами каприновой кислоты с введением аминов по общей методике [2]. В качестве растворителя каприновой кислоты в работе [2] использовался хлороформ, который, однако, мало пригоден в атомно-абсорбционной спектрофотометрии с пламенной атомизацией. Для получения объективной характеристики экст-

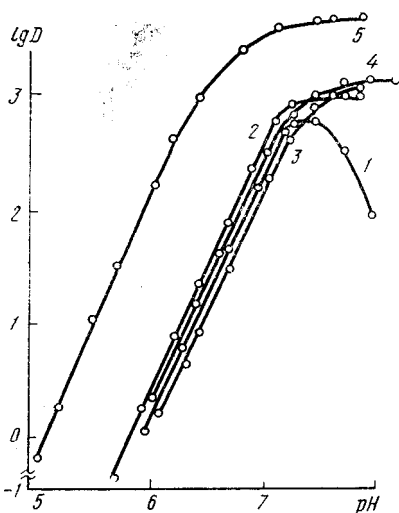


Рис. 1. Зависимость распределения  $Mn^{2+}$  от pH при экстракции 1 М растворами каприновой кислоты: 1 — в хлороформе; 2 — гептане; 3 — толуоле; 4, 5 — гептане в присутствии 0,5 М пиридина и 0,05 М *o*-фенантролина соответственно.  $C_{Mn^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$  (1—4) и  $6 \cdot 10^{-2}$  М (5), pH 7—8,2,  $V_o = V_v = 10$  мл.

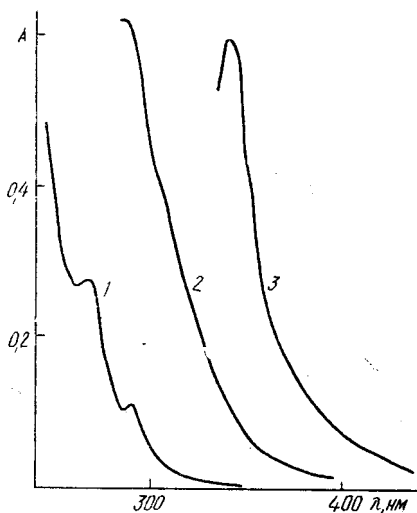


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов  $Mn^{2+}$  с каприновой кислотой (1) в гептане и в присутствии пиридина (2) и *o*-фенантролина (3).  $C_{Mn^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$  (1, 2) и  $1 \cdot 10^{-3}$  М (3). Общие концентрации каприновой кислоты 1 М, пиридина 0,5, *o*-фенантролина 0,05 М. Равновесное pH водной фазы 7,1;  $l = 1$  см. Растворы сравнения — соответствующие экстракты «холостых» опытов.

ракции из большого объема водного раствора необходимо стабилизировать объем органической фазы, что достигается предварительным насыщением органическим растворителем водной фазы. Однако при использовании донорно-активных растворителей (спирты, кетоны и др.) возможна потеря катионов металла вследствие комплексообразования с растворителем при предварительном насыщении. Поэтому для экстракционного концентрирования из большого объема необходимо использовать растворители, не содержащие электронодонорных атомов. Исходя из этих соображений, а также учитывая горючесть, токсичность и летучесть органических растворителей, мы остановили свой выбор на углеводородах, из которых наиболее подходящими оказались гептан и толуол.

При использовании этих растворителей комплексы марганца с каприновой кислотой, а также с кислотой и аминами хорошо распределяются между водой и органическим растворителем. Сравнительные дан-

ные при использовании в качестве растворителя хлороформа, гептана и толуола приведены на рис. 1. Наибольший коэффициент распределения марганца в области рН 7—8 достигается при экстракции растворами кислот в гептане и толуоле. Поскольку плотность гептана меньше, что обеспечивает более эффективное разделение фаз при экстракции, а также сдвиг экстракционной кривой в кислую область (увеличивается интервал рН максимальной экстракции), он был выбран в качестве растворителя.

Применение в качестве растворителя хлороформа [2] в присутствии аминов способствует заметному увеличению коэффициента распределения марганца. В случае гептана из исследованных аминов аминопиридин и бензиламин уменьшают экстракцию  $Mn^{2+}$  каприновой кислотой,

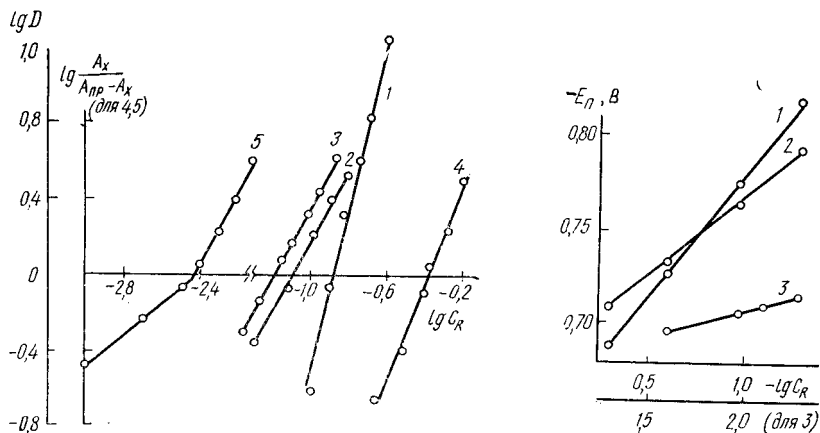


Рис. 3. Определение соотношения  $Mn^{2+}$ : каприновая кислота (1) и в присутствии пиридина (2) и *o*-фенантролина (3), а также соотношения  $Mn^{2+}$ : пиридин (4) и  $Mn^{2+}$ : *o*-фенантролин (5) в смешанных комплексах. Исходная концентрация  $Mn^{2+}$ : 1, 2, 3— $5 \cdot 10^{-5}$ ; 4— $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5— $2 \cdot 10^{-3}$  М. рН 7,3;  $V_n = V_0 = 10$  мл.

Рис. 4. Зависимость  $E_D - \lg C_R$  при осциллополярографическом восстановлении  $Mn^{2+}$  в соединениях с каприновой кислотой, а также с аминами: 1—каприновая кислота; 2—пиридин; 3—*o*-фенантролин. Общая концентрация  $Mn^{2+}$   $1 \cdot 10^{-3}$  М, каприновой кислоты 1 М (2, 3); рН 7,1.

гидроксиламин ее не изменяет, пиридин усиливает незначительно, а *o*-фенантролин — существенно. Увеличение коэффициентов распределения может быть объяснено образованием смешанных комплексов [3], что подтверждается существенным сдвигом полос электронных спектров поглощения комплексов марганца в экстрактах (рис. 2).

Молярное соотношение  $Mn^{2+}$ : каприновая кислота в бинарном и смешанных комплексах с пиридином и *o*-фенантролином находили методом сдвига равновесия при постоянной концентрации  $Mn^{2+}$  и аминов и переменной концентрации каприновой кислоты в гептане. Количество марганца в одной из фаз определяли фотометрически. Для определения соотношения  $Mn^{2+}$ : основание в разнолигандных комплексах использовали экстракционный вариант спектрофотометрического метода сдвига равновесия, измеряя оптическую плотность экстрактов ( $\lambda = 296$  нм для пиридина и  $\lambda = 346$  нм для комплекса с *o*-фенантролином) при постоянной концентрации кислоты и переменной концентрации оснований (рис. 3). При экстракции  $Mn^{2+}$  с каприновой кислотой наклон прямой равен 4, а для систем в присутствии пиридина и *o*-фенантролина  $\text{tg } \alpha = 2$ . Таким образом, ионы  $Mn^{2+}$  экстрагируются в виде бинарного комплекса с четырьмя молекулами каприновой кислоты, а в присутствии оснований — с двумя молекулами. Для системы  $Mn^{2+}$ : пиридин в присутствии каприновой кислоты наклон прямой равен 2,86, что свидетельствует об участии в комплексообразовании трех молекул пиридина. Комплексообразование  $Mn^{2+}$  с *o*-фенантролином в присутствии каприновой кислоты идет ступенчато с участием одной, а при избытке

фенантролина — двух его молекул ( $\lg \alpha$  равен 0,93 и 2,1 соответственно).

При исследовании процессов комплексообразования широко используется полярография водных [4] и неводных [5] растворов. Для обратимо восстанавливающегося комплекса наклон линейной зависимости потенциала полуволны от логарифма активности комплексообразующего агента равен  $p$  0,058/ $n$  при 20° ( $p$  — координационное число;  $n$  — число участвующих в процессе электронов). Мы определяли состав смешанных комплексов по зависимости изменения электрохимических параметров от концентрации одного лиганда при постоянной концентрации другого. Линейный характер такой зависимости указывает на отсутствие параллельного комплексообразования [6].

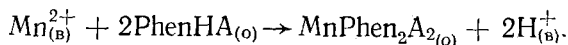
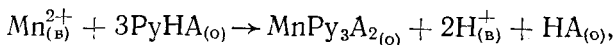
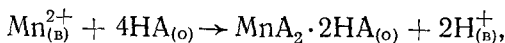
Молярное соотношение компонентов в экстрагирующихся комплексах определяли полярографическим методом по зависимости  $E$  пика ( $E_p$ ) осциллополярограмм от концентрации каприновой кислоты или оснований. Полярограммы регистрировали с помощью осциллографического полярографа ПО-5122. Параметры капилляра:  $m=1,45$  мг/с,  $t=10$  с; электрод сравнения — ртутное дно. В качестве токопроводящего растворителя в экстракт добавляли этиловый спирт в соотношении 1:2. Фоновым электролитом служил 0,1 М LiCl. Измерения проводили при  $20 \pm 0,5^\circ$ . Начальный потенциал — 0,3 В, скорость поляризации 1 В/с, время задержки импульса поляризации 4 с.

Анализ катодных пиков, соответствующих марганцу (II), согласно [7], свидетельствует об обратимости электродного процесса и диффузионном характере тока пика. С увеличением концентрации лигандов  $E_p$  сдвигается в область более положительных потенциалов, что в соответствии с [8] можно объяснить каталитическим действием лиганда на электродный процесс. Зависимость  $E_p$  от  $\lg C_R$  представлена на рис. 4. Наличие одного пика позволяет принять  $n=2$ , в связи с чем наклон  $\Delta E_p / \Delta \lg C_R$  равен  $p \cdot 0,029$ . Для каприновой кислоты в бинарном комплексе  $p$  равно 4, а для пиридина и *o*-фенантролина в смешанных комплексах — 3 и 1 соответственно. В последнем случае при большом избытке фенантролина появлялся второй пик при более отрицательных потенциалах с потерей линейной зависимости для первого пика, что свидетельствует о параллельном или ступенчатом комплексообразовании. Таким образом, полученные электрохимические характеристики экстрагирующихся соединений соответствуют данным рис. 3.

Из зависимости  $\lg D$  от рН (см. рис. 1) следует, что тангенс угла наклона всех кривых равен 2. Это значит, что в процессе образования и бинарного, и разнолигандных комплексов марганца отщепляется 2 иона водорода.

Нами также установлено, что в условиях экстракции марганца основания, вследствие образования межмолекулярных комплексов аминов с каприновой кислотой посредством водородных связей [9], находятся в экстракционных системах преимущественно в органической фазе, а каприновая кислота в органическом растворителе — в мономерном состоянии.

Исходя из полученных данных, экстракцию можно представить уравнениями:



Ранее было показано [2], что хлороформным раствором каприновой кислоты в присутствии *o*-фенантролина возможно 70-кратное концентрирование  $\text{Mn}^{2+}$ . При использовании растворов каприновой кислоты в присутствии *o*-фенантролина в гептане коэффициент распределения марганца (II) достигает 6300. При этом фактор концентрирования со-

ставляет 80, что удовлетворяет уравнению  $R = 100 D/D + \frac{V_B}{V_0}$  [10], решение которого при  $V_B : V_0 = 80$  дает  $R_{Mn^{2+}} = 98,8 \%$ .

Используя полученные данные, мы разработали способ атомно-абсорбционного определения  $Mn^{2+}$ . Определение проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302. Источником излучения служила лампа ЛК-3 (Mn, Cu, Zn, Pb) с линией 279,5 нм, рабочий ток лампы 35 мА. Напряжение ФЭУ составляло 650 В. В качестве горючего использовали аэрозоль экстракта, окислитель — воздух с расходом 90 делений по ротаметру при давлении 2,5 атм. Чтобы предупредить кристаллизацию каприновой кислоты, смеситель слегка обогревали и после каждого измерения промывали этанолом. Показания прибора регистрировали потенциометром КСП-4. При двукратном расширении шкалы измерительного прибора и ширине щели монохроматора 0,18 мм калибровочный график линейный в интервале концентраций 0,1—2,2 мкг/мл  $Mn^{2+}$  в экстракте.

Исследование влияния мешающих ионов на атомно-абсорбционное определение марганца с каприновой кислотой в присутствии *o*-фенантролина в гептане показало, что мешающие атомно-абсорбционному определению марганца железо и никель [11], а также кобальт при их 300-кратному избытке не оказывают влияния на аналитический сигнал марганца при использовании неводного раствора.

Метод использован для определения марганца в питьевой воде. Для предупреждения окисления  $Mn^{2+}$  в систему вводили гидроксиламин, который, как предварительно установлено, не влияет на распределение  $Mn^{2+}$  в условиях экстракции. Калибровочный график представляет прямую линию с наклоном  $40^\circ$ , что позволяет применять один эталонный раствор.

Методика определения состояла в следующем. К 800 мл питьевой воды прибавляли 1 мл 1 М  $HNO_3$  и насыщали воду гептаном. После отделения нерастворившегося гептана к водной фазе приливали 1 мл 5 М раствора гидроксилamina гидрохлорида, 1,25 мл  $4 \cdot 10^{-1}$  М раствора *o*-фенантролина гидрохлорида и 10 мл 1 М гептанового раствора каприновой кислоты. Смесь встряхивали на протяжении 5 мин, постепенно прибавляя для создания необходимого рН 7,2 порциями (3, 3, 3, 2, 1, 1, 1 мл) 1 М раствор NaOH. После отстаивания органический слой отделяли, фильтровали через бумажный фильтр и распыляли в атомизатор прибора С-302. Эталонный раствор готовили аналогично, используя дистиллированную воду.

Для контроля применяли метод добавок, вводя в анализируемую воду 16,5 мкг  $Mn^{2+}$ . В результате экстракционно-атомно-абсорбционного определения  $Mn^{2+}$  в питьевой воде (число опытов 6) найдено  $22,4 \pm \pm 0,5$   $Mn^{2+}$  ( $7,3 \pm 0,15$  мкг/л). Предел обнаружения марганца в воде составляет 0,05 мкг/л/дел.

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов.— М.: Химия, 1982.—180 с.
2. Каприновая кислота как реагент для абсолютного группового концентрирования следов металлов / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 6, с. 634—636.
3. Сухан В. В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов с алифатическими монокарбонными кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев, 1981.—19 с.
4. Галюс Э. Теоретические основы электрохимического анализа.— М.: Мир, 1974.—250 с.
5. Будников Г. К., Тропольский Т. В., Улахович Н. А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах.— М.: Химия, 1980.—300 с.
6. Дерябина Н. В., Баканов В. И., Захаров Н. С. Исследование кинетики электродных процессов в растворах смешанных цитратнохлоридных комплексов кадмия.— Электрохимия, 1982, 18, № 8, с. 1045—1050.
7. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярографии.— М.: Высш. школа, 1973.—25 с.
8. Рувинский О. Е., Турьян Я. И. Использование лигандов—катализаторов в полярографическом анализе.— Журн. аналит. химии, 1976, 31, № 3, с. 543—560.

9. Пятницкий И. В., Сидоренко В. М., Сухан В. В. Экстракция меди, кобальта и никеля энантовой кислотой в присутствии 1,10-фенантролина и хинолина.— Там же, 1973, 28, № 1, с. 42—49.
10. Зологов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование.— М.: Химия, 1971.—14 с.
11. Kato Kaneharu. Atomic-absorption spectrophotometric determination of traces of manganese with thenoyltrifluoroacetone.— Talanta, 1977, 24, N 8, p. 503—507.

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

Поступила 27.10.83

УДК 543.42:546.65:541.48

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И НЕПЛАМЕННОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

И. А. Шевчук, А. С. Алемасова, А. Н. Рокун

Непламенное атомно-абсорбционное определение индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) в хлоридных растворах затруднено вследствие подавления абсорбции РЗЭ [1]. Применение других методов для уменьшения депрессирующего влияния больших количеств хлоридов не позволяет определять атомно-абсорбционным методом микроколичества РЗЭ. В связи с этим возникла необходимость отделения РЗЭ от основы хлоридов и их концентрирования. Целесообразно использовать экстракцию, позволяющую извлекать в органическую фазу одновременно группу РЗЭ, оставляя в водной фазе основу. Известна экстракция этих элементов в виде нитратных, роданидных, хлоридных, сульфатных, карбонатных комплексов различными экстрагентами [2]. Перечисленные лиганды по устойчивости образуемых комплексов с РЗЭ располагаются в ряд:  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Для экстракции удобно использовать более устойчивые комплексные соединения. Пирофосфат-ионы образуют с РЗЭ устойчивые ацидокомплексы, которые практически полностью извлекаются фракцией первичных аминов  $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$ . Экстракция празеодима, лантана, иттрия, неодима, тербия, эрбия и иттербия изучена в работе [3]. Для выбора экстрагента при концентрировании РЗЭ из хлоридных солевых растворов с целью многократного его использования была исследована растворимость  $P$  в воде при  $20^\circ$  некоторых первичных и третичных аминов, которые способны экстрагировать анионы многоосновных кислот. Данные табл. 1 свидетельствуют, что наименее растворим в воде октадециламин, в то же время он хорошо растворяется в хлороформе, что удобно для экстракции. С помощью октадециламина исследовано экстракционное концентрирование с атомно-абсорбционным определением некоторых РЗЭ: низкокипящих — тулия; среднекипящих — гольмия, тербия и высококипящих — эрбия, иттрия, гадолиния.

Стандартные растворы РЗЭ готовили из солей или оксидов квалификации «х. ч.», поддерживая кислотность растворов 0,03 М по азотной кислоте. Концентрацию исходных растворов определяли комплексометрическим методом с индикатором ксиленоловым оранжевым. Уравнение экстракции РЗЭ из азотнокислых растворов солью первичного амина можно представить в следующем виде:



Таблица 1  
Растворимость в воде аминов при  $20^\circ$

Амин	$P \cdot 10^3, \text{M}$
Гептадециламин	1,9
Диметилгептадециламин	11,0
Октадециламин	0,34
Диметилоктадециламин	7,4