

растворах ЦП и этония характеризуются максимумом спектра флуоресценции при 560 нм.

На основании проведенного исследования выбраны оптимальные условия образования флуоресцирующего ионного ассоциата ЛГ — ЦП и разработан метод определения микроколичеств ЦП. Для разработки методики определения КПАВ были использованы растворы, содержащие следовые количества ЦП. Максимальная $I_{фл}$ достигается через 20 мин после сливания растворов. Результаты определения ЦП методом добавок приведены в табл. 2. Растворы ионных ассоциатов подчиняются закону Бугера — Бера в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 6). Предел обнаружения составляет 0,027 мкг для ЦП и 0,024 мкг для этония в 1 мл раствора.

Методика проведения опытов была следующей. В мерную колбу емкостью 25 мл вводили 0,5 мл 10^{-3} М водного раствора ЛГ и аликвотную часть КПАВ, устанавливали рН 6 при помощи разбавленных растворов H_2SO_4 и NaOH и через 20 мин измеряли интенсивность флуоресценции при $\lambda_{макс} = 560$ нм. Концентрацию ЦП находили по градуировочному графику.

Предложенный метод определения КПАВ отличается экспрессностью, простотой выполнения и не требует применения экстракции для отделения ионных ассоциатов от избытка реагента.

1. *Ishibashi Nobuhiko, Kina Kenyu.* Sensivity enhancement in the fluorometric determination of aluminium by the use of surfactant.— *Anal. Lett.*, 1972, 5, N 3, p. 637—641.
2. *Kina Kenyu, Ishibashi Nobuhiko.* Effect of noionic surfiant on the fluorometric determination of gallium using lumogallion.— *Microchem. J.*, 1974, 19, N 1, p. 26—31.
3. *Повышение чувствительности флуоресцентных реакций комплексообразования алюминия, галлия и индия с люмогаллионом ИРЕА с помощью катионного ПАВ / А. Т. Пилипенко, А. И. Волкова, Г. Н. Пшинко, В. П. Денисенко.*— *Укр. хим. журн.*, 1980, 46, № 2, с. 200—204.
4. *Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н.* О механизме влияния поверхностно-активных веществ на флуоресцентные реакции.— *Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 11, с. 2097—2105.
5. *Пшинко Г. Н., Пилипенко А. Т., Волкова А. И.* Особенности влияния поверхностно-активных веществ на флуоресцентные реакции.— *Укр. хим. журн.*, 1983, 49, № 5, с. 476—479.
6. *Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н.* Ассоциаты некоторых азосоединений с длинноцепочными четвертичными аммониевыми солями и применение их в анализе органических реагентов.— *Журн. аналит. химии*, 1978, 33, № 5, с. 865—870.
7. *Экстракционно-флуориметрическое определение катионных ПАВ в воде / А. Т. Пилипенко, Г. Н. Пшинко, А. И. Жебентяев и др.*— *Химия и технология воды*, 1980, 2, № 2, с. 130—134.
8. *Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н.* Флуоресцентный метод определения анионных ПАВ в воде.— Там же, 1979, 1, № 1, с. 35—39.
9. *Солубилизирующая способность водных растворов цетилпиридиний хлорида / И. А. Повх, И. А. Шевчук, А. М. Сердюк и др.*— *Укр. хим. журн.*, 1978, 44, № 3, с. 275—279.
10. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотоколориметрическим методам анализа.— *Л. : Химия*, 1968.—382 с.
11. *Салихов В. Д., Ямпольский М. З.* Спектрофотометрическое изучение люмогаллиона и его комплекса с галлием.— *Журн. аналит. химии*, 1965, 20, № 12, с. 1299—1305.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 11.07.84

УДК 542.61.

ЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА (II) КАПРИНОВОЙ И α -БРОМКАПРИНОВОЙ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

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

В качестве экстракционного реагента при определении Co^{2+} в природных водах атомно-абсорбционным методом после предварительного экстракционного концентрирования металла используют пирролидин-

дитиокарбаминат [1], позволяющий достичь 37-кратного обогащения. Эффективным реагентом для экстракционного концентрирования кобальта может быть каприновая кислота [2]. В настоящей работе приведены результаты исследования экстракции и концентрирования кобальта гептановыми растворами каприновой и α -бромкаприновой кислот в присутствии некоторых аминов.

α -Бромкаприновую кислоту синтезировали по [3]. Экстракцию кобальта проводили 1 М растворами каприновой и α -бромкаприновой кислот в гептане, а также гептановыми растворами кислот в присутствии

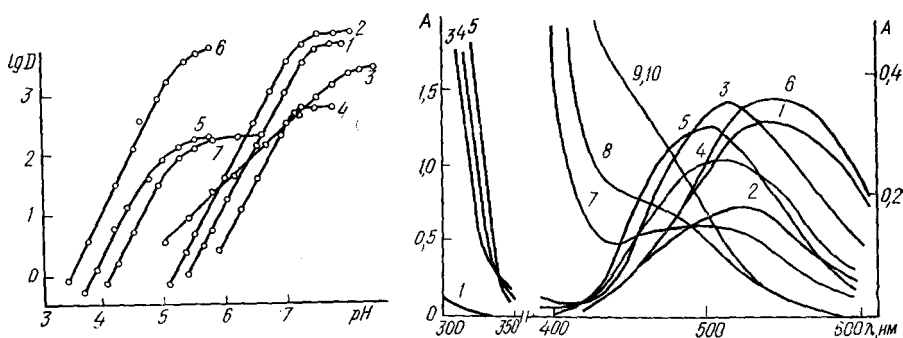


Рис. 1. Зависимость распределения Co^{2+} от pH при экстракции 1 М растворами каприновой (1—4) и α -бромкаприновой кислот (5—7) в гептане. Экстрагент — 1 М раствор кислоты (1—5), 1 М раствор кислоты и 0,5 М пиридина (2, 6), бензиламина (3, 7) и *o*-фенантролина (4). $C_{\text{Co}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-2}$ М; $V_0 = V_B = 10$ мл.

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов Co^{2+} с каприновой кислотой (1, 2) в гептане и в присутствии пиридина (3—5), бензиламина (6) и *o*-фенантролина (7—10). $C_{\text{Co}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ (1—6) и $5 \cdot 10^{-3}$ М (7—10). Общая концентрация каприновой кислоты 0,1 (2) и 1 М (1, 3—10); пиридина 0,5 (3), 1 (4) и 2,5 М (5); бензиламина 0,5 М (6); *o*-фенантролина $5 \cdot 10^{-3}$ (7), $1 \cdot 10^{-2}$ (8), $1,5 \cdot 10^{-2}$ (9), $5 \cdot 10^{-2}$ М (10). Равновесное pH водной фазы 7,4 (7—10), 7,2 (1, 2, 5), 7,02 (3), 6,86 (9); $l = 1$ см.

пиридина, *o*-фенантролина, бензиламина по методике, описанной в [2]. Согласно [2], при использовании хлороформных растворов каприновой кислоты максимальная экстракция кобальта наблюдается при pH 7—7,5. В этой области pH Co^{2+} гидролизует, поэтому возникает необходимость предотвращения гидролитических процессов. Известно, что α -бромпроизводные монокарбоновых кислот смещают изотермы экстракции металлов в более кислую область по сравнению с незамещенными кислотами [4]. Поэтому представляло интерес изучить экстракцию комплексов кобальта растворами α -бромкаприновой кислоты. Учитывая возможность пламенного атомно-абсорбционного определения металла в экстракте, в качестве растворителя был использован гептан.

На рис. 1 приведены кривые распределения комплексов кобальта при экстракции его гептановыми растворами каприновой и бромкаприновой кислот. Распределение бромкаприната смещено в более кислую область примерно на 1,5 единицы pH по сравнению с каприновой кислотой. Однако максимальная экстракция металла при этом заметно ниже: для каприната кобальта коэффициент распределения достигает 5500, а для бромкаприната — только 200. Таким образом, бромирование каприновой кислоты приводит к уменьшению экстрагируемости комплексов металлов, а значит, нивелирует те преимущества, которые получены вследствие сдвига кривых экстракции в более кислую область.

Влияние аминов на экстракцию кобальта одинаково в случае обеих кислот. Так, в присутствии пиридина коэффициент распределения кобальта увеличивается, а бензиламин расширяет интервал экстракции металла в более щелочную область и уменьшает коэффициент распределения. В отличие от марганца [2], распределение кобальта уменьшается и в присутствии бидентатного *o*-фенантролина.

Комплексообразование кобальта с каприновой кислотой, а также с каприновой кислотой и аминами происходит ступенчато. Об этом свидетельствуют заметно отличающиеся спектры поглощения экстрактов комплексов, полученных при различных соотношениях компонентов (рис. 2). Молярные отношения Co^{2+} : каприновая кислота в экстрагирующихся соединениях определяли методом сдвига равновесия при постоянном рН, концентрации кобальта и аминов и переменной концентрации каприновой кислоты (рис. 3). Фенантролин образует с Co^{2+} устойчивые комплексы, поэтому соотношение Co^{2+} : амин находили методом молярных отношений. Для определения числа координированных молекул пиридина в смешанном комплексе использовали экстракционный вариант спектрофотометрического метода сдвига равновесия, измеряя оптическую плотность экстрактов при 320 нм, где наблюда-

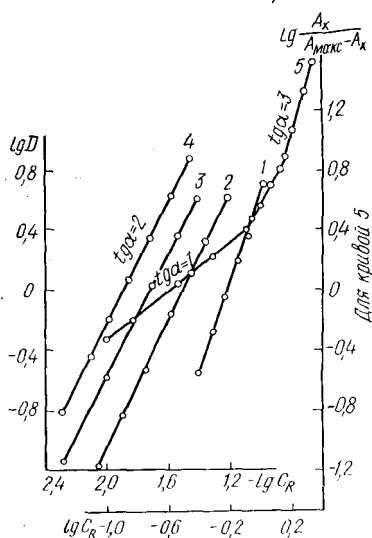
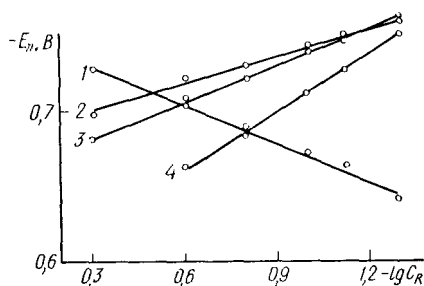


Рис. 3. Определение соотношения Co^{2+} : каприновая кислота (1) в присутствии пиридина (2), бензиламина (3), *o*-фенантролина (4), а также соотношения Co^{2+} : пиридин (5) в смешанных комплексах. Исходная концентрация $\text{Co}^{2+} = 3 \cdot 10^{-5}$ (1–4) и $1 \cdot 10^{-2}$ М (5). Общая концентрация каприновой кислоты 1 М (5); пиридина (2), бензиламина (3) 0,5 М; *o*-фенантролина 0,05 М (4); рН 7,2 (1, 2, 5) и 7,4 (3, 4); $V_0 = V_a = 10$ мл.

Рис. 4. Зависимость $E_{\text{н}} - \lg C_{\text{н}}$ при осциллополярграфическом восстановлении Co^{2+} в соединениях с каприновой кислотой и с аминами: 1 — каприновая кислота; 2 — то же в присутствии бензиламина; 3 — пиридин; 4 — бензиламин. Общая концентрация $\text{Co}^{2+} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; каприновой кислоты 1 М (3, 4); бензиламина 0,5 М (2). Равновесное рН 7,3 (1, 4), 7,2 (3), 7,0 (2).



ется различие в спектрах поглощения бинарного и смешанных комплексов. Для определения соотношения Co^{2+} : бензиламин, а также с другими аминами и каприновой кислотой применяли полярграфию неводных растворов [5], используя зависимость $E_{\text{н}}$ осциллополярграмм от концентрации кислоты или основания, учитывая, что наклон линейной зависимости потенциала полуволны от логарифма активности комплексообразующего агента составляет $p = \frac{0,058}{n}$, где p — координационное число; n — число участвующих в процессе электронов (рис. 4).

Измерения проводили на полярографе ПО-5122 с ртутным дном в качестве электрода сравнения после разбавления экстрактов этанолом (1:2) с добавкой 0,1 М LiCl как фонового электролита.

Анализ полученных данных (рис. 3, 4) показывает, что при избытке каприновой кислоты Co (II) экстрагируется в виде соединения с молярными отношениями 1:3. В присутствии всех изученных аминов на 1 моль кобальта приходится по 2 моля каприновой кислоты. При избытке *o*-фенантролина соотношение кобальта, фенантролина и каприновой кислоты равно 1:3:2 (см. рис. 2, 3). Такое же соотношение характерно для экстрагирующегося соединения кобальта с пиридином и каприновой кислотой, а в случае бензиламина оно равно 1:4:2. Для комплекса кобальта с бензиламином и каприновой кислотой наклон прямолинейного участка зависимости $\lg D$ от рН равен 1, для всех дру-

гих соединений — 2, что указывает на отщепление при комплексообразовании одного и двух ионов водорода соответственно.

Нами также установлено, что экстрагирующиеся комплексы в гептане при концентрации металла 10^{-5} — $5 \cdot 10^{-4}$ М находятся в мономерном состоянии. Таким образом, состав комплексов может быть представлен общими формулами $\text{CoA}_2 \cdot \text{HA}$, CoPu_3A_2 , $\text{CoPhen}_3\text{A}_2$, CoBA_4A_2 . Степень экстракции металла связана с соотношением объемов водной и органической фаз уравнением [6]: $R = \frac{100 D}{D + \frac{V_B}{V_0}}$. Для комплекса Co^{2+}

с пиридином и каприновой кислотой максимальная величина коэффициента распределения составляет 10 000. При этом для $R = 99\% V_B/V_0$ должно составлять 100, фактически кобальт экстрагируется количественно при изменении объемов водной и органической фаз только от 1:1 до 80:1, что, видимо, обусловлено гидролизом катиона Co^{2+} при недостаточном избытке капринат-ионов в водном растворе.

Последнее можно устранить, используя более концентрированный раствор каприновой кислоты, например 2 М, что обеспечивает 100-кратное концентрирование кобальта.

На основании полученных данных мы разработали способ атомно-абсорбционного определения кобальта в экстрактах. Для измерений использовали спектрофотометр С-302. Источником излучения служила лампа ЛК-3 (Cu, Ag, Au, Co, Ni, Fe) с линией 240,7 нм. Рабочий ток лампы составлял 40 мА, напряжение ФЭУ — 1 кВ. В качестве горючего использовали аэрозоль экстракта, окислитель — воздух с расходом 90 делений по шкале ротаметра при давлении 2,5 атм. Поглощение измеряли на высоте 9 мм от плоскости горелки при ширине щели 0,16 мм, обогревая атомизатор, который периодически промывали этанолом. При трехкратном расширении шкалы измерительного прибора калибровочный график линеен в интервале концентраций 0,3—4 мкг/мл Co в экстракте.

Исследование влияния других ионов на атомно-абсорбционное определение кобальта в экстракте показало, что более чем 1000-кратные количества Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} не влияют на аналитический сигнал кобальта, а никель при более чем 200-кратном избытке усиливает его.

Метод использовали для определения кобальта в речной воде. Пробы отбирали в соответствии с [7]. Для предупреждения мешающего влияния органических веществ воду кипятили с перманганатом, избыток которого разлагали гидросиламином. Методика определения была следующей: 800 мл речной воды подкисляли 4 мл HNO_3 ($\rho = 1,34$), нагревали до кипения, прибавляли 1 мл 1 М раствора KMnO_4 и кипятили 10 мин. Вводили 4 мл 1 М раствора гидросиламина гидрохлорида, пробу охлаждали и переносили в делительную воронку емкостью 1 л. Прибавляли 10 мл 1 М гептанового раствора каприновой кислоты, содержащего 0,5 моль/л пиридина, и при перемешивании постепенно вводили 6,2 мл 10 М раствора NaOH для создания равновесного рН водной фазы в пределах 7,1—7,3. Экстрагировали в течение 5 мин, после расслоения органическую фазу фильтровали через бумажный фильтр и распыляли экстракт в атомизатор прибора С-302. В качестве эталонного раствора использовали воду, предварительно очищенную от кобальта описанным способом. Определение проводили методом добавок, вводя в анализируемую воду 9,8 мкг Co^{2+} , $P = 0,95$, число опытов 7. В результате экстракционно-атомно-абсорбционного определения кобальта в речной воде при $\bar{x} = 10,57$, $s_r = 0,18$ содержание его составляло $0,97 \pm 13$ мкг/л, предел обнаружения — 0,3 мкг/л.

1. Brooks R. R., Presly B. J., Kaplan I. R. APDC — MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic absorption spectrometry. — *Talanta*, 1967, 14, N 7, p. 809—816.

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. *Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии.*— М.: Химия, 1968.—944 с.
4. *Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбонowymi кислотами. 3. Экстракция железа, кобальта, никеля и меди н. масляной и α -броммасляной кислотами в присутствии аминов* / Пятницкий И. В., Ане Омоде, Сухан В. В., Франковский В. А.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 1, с. 50—55.
5. *Будников Г. К., Тропольский Т. В., Улахович Н. А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах.*— М.: Наука, 1980.—192 с.
6. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование.*— М.: Химия, 1971.—272 с.
7. *Методы определения вредных веществ в воде водоемов* / Под ред. А. П. Шицковой.— М.: Медицина, 1981.—376 с.

Киев. ун-т,
Житомир. пед. ин-т

Поступила 10.07.84

УДК 542.61

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМ ВОДНЫЙ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА — ПОЛЯРНЫЙ — НЕПОЛЯРНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

И. В. Пятницкий, В. А. Франковский, М. С. Бондаренко

Опубликовано значительное количество работ, в которых отмечается факт образования трех жидких фаз при экстракции. Но лишь весьма ограниченное число работ посвящено изучению равновесия в трехфазных экстракционных системах [1—4]. Все существующие трехфазные экстракционные системы (ТЭС) можно отнести к трем различным типам, основное отличие которых заключается в составе компонентов и механизме образования средней фазы [5]. Нами был получен совершенно новый тип трехфазных систем, включающих водный раствор электролита, полярный и неполярный органические растворители, показана их перспективность [6].

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию образования трех фаз в системах: водный раствор хлоридов лития, натрия, калия, аммония, нитрата и сульфата аммония — полярный (ацетонитрил, ацетон, диоксан, этанол, изопропанол) — неполярный (гексан, гептан, декан или додекан) органические растворители.

Методика эксперимента была следующей. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 0,5—10 мл 4 М раствора электролита, воду в таком количестве, чтобы объем водной фазы был равен 10 мл, 10 мл ацетонитрила и 10 мл алкана. Содержимое делительной воронки перемешивали 5 мин. После расслоения фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 мл.

При изучении влияния природы полярного растворителя поступали так: в делительную воронку емкостью 50 мл вводили 0,5—10 мл 2 М раствора сульфата аммония, воду в таком количестве, чтобы объем водной фазы был равен 10 мл, 10 мл полярного органического растворителя (изопропанола, ацетона, этанола или диоксана), 10 мл гексана или додекана. Как и в предыдущем случае, фазы после 5-минутного контактирования разделяли, а затем измеряли объем каждой из них.

Существование трехфазной экстракционной системы в значительной степени зависит от природы и концентрации электролита-высаливателя. Из рис. 1 и 2 видно, что для каждого электролита существует свое пороговое значение концентрации ($C_{\text{пор}}$), необходимое для начала трехфазного расслоения. До достижения этого значения в равновесии находится две фазы. С ростом концентрации высаливателя на границе раздела водно-ацетонитрильной и алкановой фаз образуется, а затем