

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (II) В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КАПРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АМИНАМИ

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

Для концентрирования никеля используют экстракцию его пирролидин-дитиокарбаминатного комплекса метилизобутилкетонем, что позволяет достичь 37-кратного обогащения [1]. Ранее было показано, что смесью хлороформных растворов каприновой кислоты и пиридина возможно

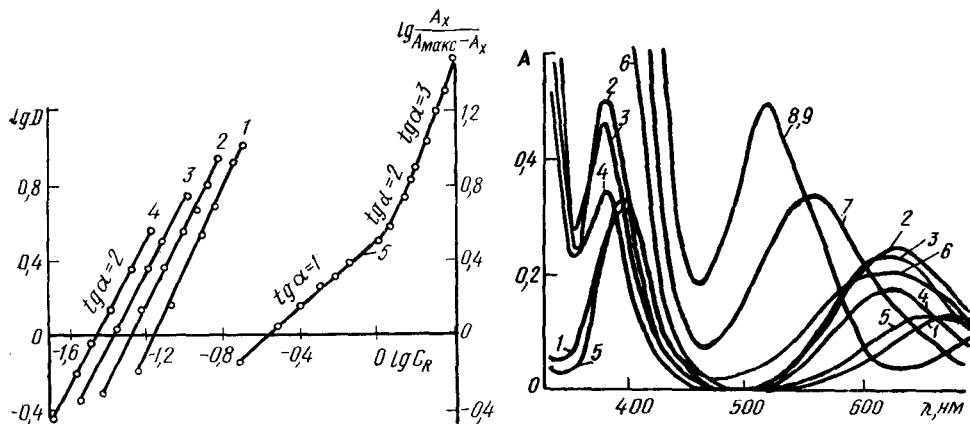


Рис. 1. Определение соотношения Ni^{2+} : каприновая кислота (1—4), а также Ni^{2+} : амин (5) в простом и смешанных комплексах методом сдвига равновесия при исходной концентрации Ni^{2+} $2 \cdot 10^{-5}$ (1—4) и $2 \cdot 10^{-2}$ (5) М; бензиламина 0,5 М (3); 1,10-фенантролина 0,05 М (4); pH 7 (1—4) и 6,7 (5). $V_в = V_о = 10$ мл.

Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов Ni^{2+} с каприновой кислотой в гептане (1) и в присутствии пиридина (2—4), бензиламина (5) и 1,10-фенантролина (6—9) при $C_{Ni^{2+}} = 3 \cdot 10^{-2}$ (1—5) и $4 \cdot 10^{-2}$ (6—9) М, общей концентрации каприновой кислоты 1 М; пиридина 0,5 (2), 1 (3) и 2,5 (4) М; бензиламина 0,5 М (5); фенантролина $4 \cdot 10^{-2}$ (6); $8 \cdot 10^{-2}$ (7); $1,2 \cdot 10^{-1}$ (8) и $2 \cdot 10^{-1}$ (9) М и равновесном pH водной фазы 7,3 (5); 7,2 (6—9); 7,15 (1); 6,75 (2—4). $V_о = V_в = 10$ мл, $l = 1$ см.

180-кратное экстракционное концентрирование никеля [2]. В настоящей работе приведены результаты изучения экстракции и концентрирования никеля гептановыми и гептан-нитробензольными растворами каприновой кислоты в присутствии аминов.

Экстракцию никеля растворами каприновой кислоты в гептане, в смеси гептана и нитробензола (5 : 1), а также в присутствии аминов проводили по описанной ранее методике [2]. В присутствии 1,10-фенантролина металл в водной фазе определяли экстракционно-фотометрически с эозином [3]. Никель с каприновой кислотой экстрагируется в молярных отношениях 1 : 2. Введение пиридина, бензиламина или 1,10-фенантролина не приводит к изменению этого соотношения (рис. 1), что свидетельствует об отсутствии сольватации комплексов никеля названной кислотой.

В присутствии аминов экстрагируются разнолигандные комплексы никеля, что подтверждают спектры поглощения экстрактов (рис. 2). При этом комплексообразование проходит ступенчато (рис. 1, 2). В случае пиридина и фенантролина в зависимости от количества введенных аминов экстрагируются соединения, в которых соотношение Ni^{2+} : амин равно 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, отчетливо различающиеся спектрами поглощения (см. рис. 2). При избытке фенантролина в неводную фазу переходит комплекс состава $NiPhen_3A_2$ (см. рис. 1, 2). В случае пиридина при $pH < 7$ экстрагируется соединение состава $NiPy_2A_2$, а при $pH > 7$ — $NiPy_3A_2$, что установлено полярографией экстрактов по методике, опи-

санной для Мп [4] (рис. 3). Экстрагирующееся соединение Ni^{2+} с каприновой кислотой и бензиламином соответствует формуле $NiBA_4A_2$ (см. рис. 1, 3).

Нами установлено, что комплекс Ni^{2+} с каприновой кислотой при концентрациях металла в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ М не димеризован и, таким образом, может быть представлен общей формулой $[NiA_2]$. Изучение распределения комплексов никеля между гептаном и водой показало, что в присутствии пиридина коэффициент распределения металла увеличивается (рис. 4). Введение в экстракционную систему бензиламина и 1,10-фенантролина приводит к уменьшению экстракции никеля. Принимая во внимание, что максимальное координационное

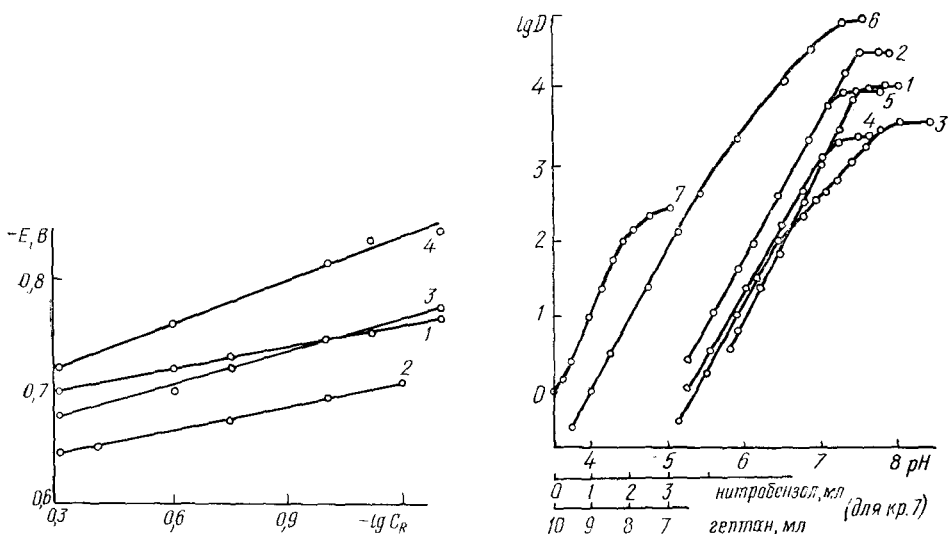


Рис. 3. Зависимость $E_n - \lg C_R$ при осциллополюрографическом восстановлении никеля в экстрактах соединений с каприновой кислотой и аминами при общей концентрации $Ni^{2+} 2 \cdot 10^{-5}$ М; каприновой кислоты 1 М (2—4) и равновесном рН 7,3 (1,3,4) и 6,7 (2): 1 — каприновая кислота; 2,3 — пиридин; 4 — бензиламин.

Рис. 4. Зависимость распределения Ni^{2+} от рН при экстракции растворами каприновой кислоты (1—6), а также от содержания в растворителе нитробензола (7). Экстрагент — 1 М раствор кислоты в гептане (1,4) и в смеси (5 : 1) гептана и нитробензола (5,6); 1 М раствор кислоты и 0,5 М пиридина (2) и 0,5 М бензиламина (3) в гептане (4,6,7 — экстракция растворами кислоты в присутствии фенантролина), $C_{Ni^{2+}} = 4 \cdot 10^{-2}$ (1—6) и $5 \cdot 10^{-2}$ (7) М; общая концентрация фенантролина 0,16 и 0,05 М; (4,6); $V_n = V_o = 10$ мл.

число Ni^{2+} равно 6, можно предположить, что при введении бидентатного фенантролина внутренняя координационная сфера центрального иона занята фенантролином. В этом случае в отличие от разнолигандных комплексов с пиридином состава $[NiPy_3A_2]$ или $[NiPy_2A_2]$, а также $[NiBa_4A_2]$ с бензиламином, тройное соединение представляет собой ионный ассоциат $[NiPhen_3]A_2$.

Как известно [5], экстракция ионных ассоциатов возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости органического растворителя. Поэтому интересно было применить для экстракции комплекса никеля с фенантролином и каприновой кислотой растворители с высокой ДП. В качестве такого растворителя использовали смесь гептана с нитробензолом. На рис. 4 приведена зависимость коэффициента распределения $[NiPhen_3]A_2$ от содержания в смеси растворителей нитробензола. Из рисунка (кривая 7) видно, что экстракция никеля с увеличением содержания в смеси высокополярного нитробензола резко возрастает.

Зависимость распределения каприната никеля, а также аминного комплекса с фенантролином от рН при использовании в качестве растворителя смеси гептана и нитробензола (5 : 1) приведена на рис. 4. Видно, что максимальный коэффициент распределения каприната ни-

келя при замене растворителя практически не изменяется, однако в случае комплекса с фенантролином наблюдается не только сдвиг изотермы экстракции на единицу рН в более кислую область, но и увеличение максимального значения коэффициента распределения на один порядок. В последнем случае использование такой системы в практике экстракции малых концентраций никеля для целей концентрирования более перспективно. Наклон кривой билогарифмической зависимости коэффициента распределения металла в виде соединения с каприновой

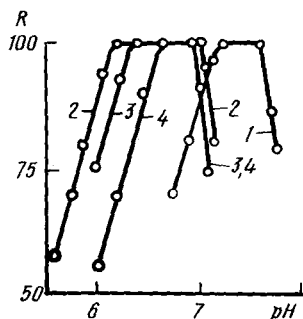


Рис. 5. Зависимость степени извлечения никеля от равновесного рН при экстракции 1 М раствором каприновой кислоты и 0,5 М пиридина в гептане (1), 1 М раствором каприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана и нитробензола (2—4). $V_0=10$ мл, $V_B=1000$ мл; общая концентрация фенантролина $1,2 \cdot 10^{-3}$ М (2—4); винной (3) и лимонной (4) кислот $2 \cdot 10^{-2}$ М; $29,4$ мкг/л Ni^{2+} .

кислотой и фенантролином от концентрации нитробензола в смеси растворителей равен 3, что позволяет считать сольватное число для нитробензола равным 3.

Мы изучили зависимость экстракции никеля от соотношения объемов фаз. При экстракции 1 М раствором каприновой кислоты в гептане однократным извлечением достигается практически полная экстракция металла ($R \geq 99\%$) в пределах изменения соотношения объемов водной и органической фаз от 1 : 1 до 50 : 1. Введение в раствор кислоты и 0,5 М бензиламина в гептане позволяет изменять это соотношение от 1 : 1 до 70 : 1, а в случае пиридина — от 1 : 1 до 120 : 1. При экстракции 1 М раствором каприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана и нитробензола в присутствии фенантролина степень извлечения металла остается постоянной до соотношения объемов фаз 150 : 1.

Мы исследовали также влияние некоторых маскирующих веществ на экстракцию Ni^{2+} . В работе [6] показано, что в присутствии пиридина никель количественно извлекается 1 М хлороформным раствором каприновой кислоты даже на фоне 0,1 М винной и лимонной кислот. Изучено влияние ЭДТА, лимонной и винной кислот на экстракцию никеля 1 М раствором каприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана и нитробензола в присутствии фенантролина при соотношении объемов водной и органической фаз 100 : 1; ЭДТА полностью подавляет экстракцию никеля, а оксикислоты не маскируют экстракцию и сдвигают только рН начала максимального распределения в более щелочную область (рис. 5).

Полученные данные позволяют использовать каприновую кислоту в присутствии аминов в качестве экстракционных реагентов для концентрирования следовых количеств никеля в речной воде. Мы разработали метод атомно-абсорбционного определения никеля в речной воде с предварительным 100-кратным экстракционным концентрированием. Определение проводили на спектрофотометре С-302, лампа ЛК-3 (Cu, Ag, Au, Co, Ni, Fe) с линией 232 нм и рабочим током 40 мА; напряжение ФЭУ 1,1 кВ. Горючим служил аэрозоль экстракта, а окислителем — воздух с расходом 96 делений по шкале ротаметра при давлении 2,5 атм. Поглощение измеряли на высоте 12 мм от плоскости горелки при ширине щели 0,12 мм, обогревая атомизатор. При трехкратном расширении шкалы измерительного прибора калибровочный график линейен в интервале концентраций 0,3—4 мкг/мл Ni^{2+} в экстракте. В указанных условиях Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} при более чем 1000-кратном количестве не оказывают влияния на аналитический сигнал никеля, а железо при более чем 100-кратном и кобальт более чем 150-кратном избытке его усиливают.

Метод использован для определения никеля в воде р. Тетерев (отбор проб проводили в черте г. Житомира). Содержащиеся в воде органические вещества окисляли кипячением с перманганатом, а мешающее действие ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , образующих при экстракции нерастворимые капринаты, предупреждали маскированием лимонной кислотой.

Для определения никеля 1 л речной воды, подкисленной при отборе проб (5 мл HNO_3 , $\rho=1,34$), нагревали до кипения, прибавляли 1 мл 0,3 М раствора KMnO_4 и кипятили 10 мин. Избыток KMnO_4 разлагали прибавлением 1 мл 4 М гидроксил-аминна гидрохлорида, воду охлаждали и переносили в большую делительную воронку емкостью 1,2 л. Прибавляли 4 г лимонной кислоты, 3 мл 0,4 М водного раствора 1,10-фенантролина гидрохлорида, 10 мл 1 М раствора каприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана и нитробензола и при перемешивании постепенно вводили 14,5 мл 10 М раствора NaOH для создания равновесного рН водной фазы в пределах 6,65—6,95. Экстрагировали 5 мин, после разделения фаз органический слой фильтровали через бумажный фильтр и распыляли экстракт в атомизатор прибора С-302. В качестве эталонного раствора использовали воду, предварительно очищенную от Ni^{2+} описанным способом.

Определение проводили методом добавок, вводя в анализируемую воду 7,35 мкг/л Ni^{2+} . Для контроля метода никель определяли фотометрически с диметилглиоксимом [7] после концентрирования проб упариванием. Результаты анализа приведены в таблице (чувствительность определения 0,3 мкг/л Ni; критерий достоверности 0,95; $n=6$).

Определение никеля в речной воде

\bar{x}	S_r	Никель, мкг/л
Предлагаемый метод		
8,8	0,09	1,45±0,13
Фотометрический метод		
1,46	0,13	1,46±0,19

1. 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, 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. Тананайко М. М., Горенштейн Л. И. Исследование и аналитическое применение комплексов никеля и кобальта с фенантролином и ксантоновыми красителями // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*.— 1975.—18, № 6.— С. 893—895.
4. Каприновая кислота как реагент для концентрирования микроколичеств марганца / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, Т. А. Онищенко, и др. // *Укр. хим. журн.*— 1985.—51, № 2.— С. 193—197.
5. Даймонд Р. М., Так Д. Г. Экстракция неорганических соединений.— М. : Госатомиздат, 1962.—89 с.
6. Сухан В. В., Пятницкий И. В., Франковский В. А. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбонными кислотами. 2. Влияние аминов и комплексантов на экстракцию никеля капроновой и α -бромкапроновой кислотами // *Журн. аналит. химии*.— 1974.—29, № 9.— С. 1690—1696.
7. Алевкин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши.— Л. : Гидролитиздат, 1973.—269 с.

Житомир. пед. ин-т
Киев. ун-т

Поступила 25.12.84