

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СВИНЦА КАПРИНОВОЙ И α -БРОМКАПРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Т. А. ОНИЩЕНКО, Ю. К. ОНИЩЕНКО, В. В. СУХАН,
И. В. ПЯТНИЦКИЙ и А. В. ЮРЧУК

Разработка эффективных способов предварительного концентрирования тяжелых металлов для их пламенного атомно-абсорбционного определения в объектах окружающей среды является важной задачей аналитической химии [1]. Между тем применяемые в настоящее время экстракционные методы концентрирования свинца не позволяют достичь высокой степени абсолютного концентрирования. Так, при использовании одного из лучших реагентов на свинец, пирролидиндитиокарбамата аммония, коэффициент концентрирования не превышает 37 [2]. Показано [3], что эффективным реагентом для абсолютного концентрирования ряда металлов является каприновая кислота.

Цель настоящей работы — исследование экстракционного концентрирования свинца растворами каприновой и α -бромкаприновой кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Каприновую кислоту квалификации ч. очищали вакуумной перегонкой; ее α -бромпроизводную синтезировали по методике [4]. Пиридин перегоняли; остальные реагенты и органические растворители квалификации х.ч. и ч.д.а. использовали без дополнительной очистки.

Аппаратура. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302. В качестве горючего использовали аэрозоль экстракта, а в качестве окислителя — воздух. Просвечивающим источником служила шариковая лампа на свинец типа ВСБ-2 (режим работы блока питания ППБЛ-3М—140 мА). Свинец определяли по аналитической линии 283,3 нм при ширине щели монохроматора 0,15 мм (высота прохождения пучка света над горелкой 12 мм). Для предотвращения кристаллизации каприновой кислоты распылительную камеру слегка обогревали и периодически промывали этанолом. Градуировочный график линейен в интервале концентраций свинца в экстракте 0,04—4,5 мкг/мл (четырёхкратное расширение шкалы самописца). Значения рН измеряли милливольтметром рН-340 со стеклянным электродом. Экстракцию проводили 1 М растворами кислот в гептане и смеси (5 : 1) гептана с нитробензолом в отсутствие и в присутствии аминов при постоянной ионной силе (0,5 М NaNO_3); рН водной фазы регулировали растворами NaOH или HNO_3 . При энергичном перемешивании равновесие в системе устанавливается за 30 с. Равновесную концентрацию свинца определяли в той из фаз, где она была меньшей: в водной фазе в отсутствие 1,10-фенантролина — фотометрированием комплекса с 4-(2-пиридилазо)-резорцином [5], а в органической — методом атомно-абсорбционной спектрометрии. В присутствии 1,10-фенантролина содержание свинца в водной фазе находили атомно-абсорбционным методом после экстракции каприновой кислотой с последующим анализом экстракта. Содержание воды в экстрактах находили титрованием реактивом Фишера [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение свинца между водой и органическими растворителями. Коэффициент распределения свинца ($P=0,95$; $n=5$) при экстракции 1 М раствором каприновой кислоты в гептане увеличивается с повышением рН и достигает максимального значения $(1,66 \pm 0,05) \cdot 10^4$ при рН 6,4—7,2. В присутствии пиридина коэффициент распределения возрастает до $(4,00 \pm 0,06) \cdot 10^4$ при рН 6,3—7,6. Внесение в экстракционную систему 1,10-фенантролина сдвигает экстракционную кривую в щелочную область и уменьшает коэффициент распределения до $(1,38 \pm 0,09) \cdot 10^4$ (рис. 1). По-видимому, в последнем случае образуются ионные ассоциаты, для улучшения экстракции которых выгодно использовать смесь гептана с нитробензолом [7]. Действительно, добавка нитробензола приво-

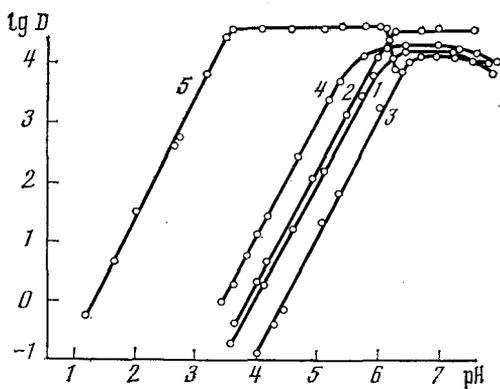


Рис. 1

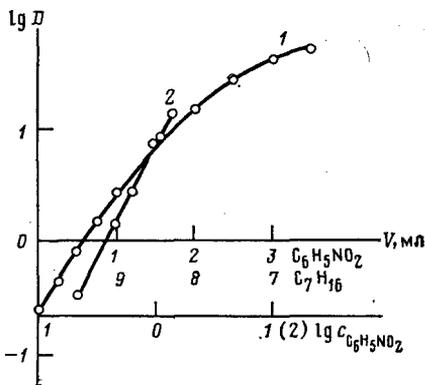


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость распределения свинца от pH при экстракции 1 М растворами каприновой (1—4) и α -бромкаприновой (5) кислот
Разбавители: гептан (1—3) и смесь (5:1) гептана с нитробензолом (4, 5); общие концентрации: свинца — $8 \cdot 10^{-2}$ М, пиридина (2) — 0,5 М, 1,10-фенантролина (3—5) — 0,2 М;
 $V_{\text{в}} = V_{\text{о}} = 20$ мл

Рис. 2. Влияние нитробензола на экстракцию свинца
Общие концентрации: каприновой кислоты — 1 М, 1,10-фенантролина — $2 \cdot 10^{-2}$ М;
 $pH_{\text{равн(в)}}$ 3,8; $V_{\text{в}} = V_{\text{о}} = 10$ мл

дит к увеличению коэффициента распределения фенантролинкаприната свинца (рис. 2), что обусловлено сольватацией комплекса нитробензолом. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения металла от концентрации нитробензола показывает, что сольватное число комплекса равно двум (рис. 2). Однако с увеличением концентрации нитробензола возрастает вязкость экстрактов и аналитический сигнал свинца уменьшается. Оптимальное соотношение гептана с нитробензолом равно 5:1. Коэффициент распределения фенантролинкаприната свинца между водой и смесью гептана с нитробензолом достигает $(2,39 \pm 0,07) \cdot 10^4$ в области pH 5,8—7,3.

Нами установлено [8], что введение брома в α -положение каприновой кислоты приводит к сдвигу экстракционных кривых в кислую область. Однако в связи с увеличением силы кислоты коэффициент распределения при извлечении металла в виде простых и смешанных аминных комплексов уменьшается. Такое влияние не должно проявляться при экстракции ионных ассоциатов, когда анион кислоты находится во внешней сфере комплекса. Действительно, при использовании α -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана с нитробензолом в присутствии 1,10-фенантролина коэффициент распределения свинца максимален и равен $(4,46 \pm 0,09) \cdot 10^4$. Экстракция происходит в более кислой области и достигает максимума при pH 3,6—6,1 (рис. 1).

Состав экстрагируемых комплексов. Соотношение реагирующих компонентов в экстрагируемых комплексах находили методом сдвига равновесия. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что при экстракции каприната свинца гептаном на один моль металла приходится два моля кислоты, а в присутствии пиридина и 1,10-фенантролина — по два моля кислоты и аминов. Такое же соотношение компонентов наблюдается и при экстракции комплекса свинца с 1,10-фенантролином и α -бромкаприновой кислотой. Наклон восходящих участков кривых в билогарифмических координатах $\lg D$ —pH (рис. 1) равен двум. Учитывая мономерное состояние каприната свинца в органической фазе [9] и максимальное координационное число центрального иона, равное четырем, состав экстрагируемых комплексов можно представить формулами $[\text{PbPu}_2\text{R}_2]$, $[\text{PbPhen}_2]\text{R}_2$ и $[\text{PbPhen}_2](\text{RBr})_2$.

Установлено, что в отсутствие аминов после достижения равновесия 1 М раствор каприновой кислоты в гептане содержит $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ М воды ($P=0,95$; $n=6$). При $c_{\text{Pb}}=0,03$ М концентрация воды повышается

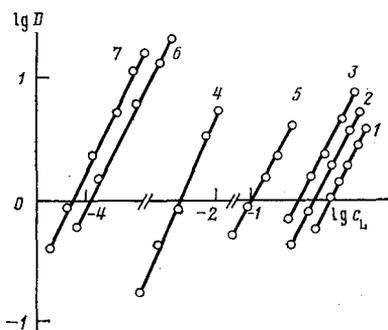


Рис. 3

Рис. 3. Определение соотношения Pb : L в экстрагируемых комплексах методом сдвига равновесия

1—3, 5, 6—каприновая, 4, 7— α -бромкаприновая кислота; в присутствии пиридина (5), 1,10-фенантролина (6, 7); общие концентрации: свинца — $2 \cdot 10^{-5}$ М, пиридина — 0,5 М, 1,10-фенантролина $4 \cdot 10^{-2}$ М; $pH_{равн(в)}$ 4,95 (2, 4), 4,65 (1), 4,05 (3), 3,65 (6) и 2,65 (7); $V_B = V_0 = 10$ мл

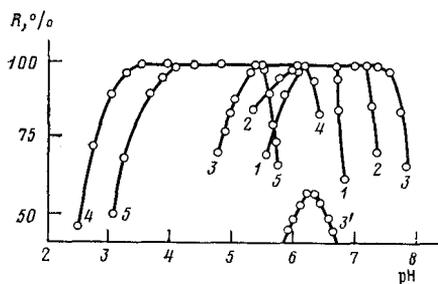


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени извлечения свинца от pH

1—3, 3' — 1 М раствор каприновой кислоты; 4 — 1 М и 5 — 0,2 М раствор α -бромкаприновой кислоты; разбавители — гептан (1, 2), смесь (5 : 1) гептана с нитробензолом (3—5); 2 — в присутствии пиридина (0,5 М); $V_0 = 10$ (1) и 5 (2—5) мл, $V_B = 1000$ мл; общие концентрации: свинца — 10,36 мкг; 1,10-фенантролина (3—5) — $4 \cdot 10^{-4}$ М; лимонной кислоты (3') — $2 \cdot 10^{-2}$ М

до $(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ М. Таким образом, в экстракте на один моль свинца приходится два моля воды. Вероятно, в гептан переходит аквакаприновый комплекс состава $[Pb(H_2O)_2R_2]$

Коэффициент концентрирования свинца. При однократной экстракции 1 М каприновой кислотой в гептане свинец практически полностью извлекается ($R \geq 99\%$) в интервале соотношений объемов водной и органической фаз от 1 до 180. В присутствии пиридина это соотношение увеличивается до 250, а при экстракции металла раствором кислоты в смеси (5 : 1) гептана с нитробензолом в присутствии 1,10-фенантролина степень извлечения практически постоянна до соотношения объемов фаз 300. В 300 и более раз возможно концентрирование свинца при использовании α -бромкаприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана с нитробензолом в присутствии 1,10-фенантролина.

Количественное извлечение свинца при использовании различных экстракционных систем наблюдается в достаточно широком интервале pH водного раствора (рис. 4). Так, при $V_B : V_0 = 100$ каприновая кислота в гептане экстрагирует свинец в интервале pH 6,2—6,7, а в присутствии 0,5 М пиридина при $V_B : V_0 = 200$ — в области pH 6,0—7,1. При использовании 1 М раствора каприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана с нитробензолом в присутствии 1,10-фенантролина при $V_B : V_0 = 200$ количественное извлечение свинца достигается при pH 5,4—7,3. Для концентрирования свинца удобнее использовать α -бромкаприновую кислоту. Так, количественная экстракция свинца 1 М раствором кислоты в присутствии 1,10-фенантролина достигается при pH 3,5—6,1, при которых гидролизом свинца можно пренебречь. Возможно использование и менее концентрированных растворов — 0,2 М раствор α -бромкаприновой кислоты экстрагирует свинец при pH 4,0—5,5 (рис. 4).

Изучено влияние ионов металлов на экстракцию и атомно-абсорбционное определение свинца. Щелочноземельные элементы мешают экстракции свинца, так как при $pH > 6,0$ они образуют нерастворимые неэкстрагирующиеся капринаты и α -бромкапринаты. В работе [7] для маскирования кальция и магния использовали лимонную кислоту. Однако в данном случае она не пригодна, так как полностью подавляет экстракцию каприната и пиридинкаприната, и в значительной мере — фенантролинкаприната свинца (рис. 4). Более чем 300-кратные количества

Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd, Zn и Fe(III) не оказывают влияния на аналитический сигнал свинца в экстракте.

Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ использован для определения свинца в речной воде. Содержащиеся в воде органические вещества окисляли перманганатом калия. Для предотвращения выпадения в осадок каприноватов кальция и магния экстракцию каприновой кислотой в смеси (5:1) гептана с нитробензолом необходимо проводить при $pH < 6,0$ либо использовать α -бромкаприновую кислоту.

Методика определения. 1 л речной воды подкисляют 5 мл азотной кислоты (пл. 1,34), нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 0,3 М раствора $KMnO_4$ и кипятят 10 мин. Избыток перманганата калия разлагают прибавлением 1 мл 4 М раствора гидрохлорида гидросиламина, воду охлаждают и переносят в делительную воронку. К раствору прибавляют 1 мл 0,4 М раствора гидрохлорида 1,10-фенантролина, 5 мл 0,2 М раствора α -бромкаприновой кислоты в смеси (5:1) гептана с нитробензолом и ~6 мл 10 М раствора NaOH для создания равновесного pH водной фазы 4,2–5,4. Фазы перемешивают в течение 5 мин; после их разделения органический слой фильтруют через бумажный фильтр и анализируют. При проведении контрольного опыта используют воду, предварительно очищенную от свинца описанным выше способом.

Предел обнаружения свинца равен $5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл. Предлагаемая методика определения свинца проверена методом введено—найдено, а также спектрофотометрически с сульфарсазеном [10] после концентрирования свинца отгонкой воды. Разработанным методом ($P=0,95$; $n=6$) в образце речной воды найдено $3,1 \pm 0,2$ мкг свинца ($s_r=0,07$). После прибавления к анализируемому образцу раствора, содержащего 10,36 мкг свинца, обнаружено $13,4 \pm 0,2$ мкг свинца ($s_r=0,03$). Спектрофотометрически с сульфарсазеном найдено $3,2 \pm 0,5$ мкг свинца ($s_r=0,27$).

ВЫВОДЫ

Изучена экстракция свинца растворами каприновой и α -бромкаприновой кислот в гептане и смеси (5:1) гептана с нитробензолом. Исследовано влияние добавок пиридина и 1,10-фенантролина на экстракцию свинца, установили состав экстрагируемых комплексов. Разработан метод экстракционно-атомно-абсорбционного определения свинца в речной воде. Предел обнаружения свинца равен $5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл.

Литература

1. Золотов Ю. А. // Ж. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 4. С. 747.
2. Brooks R. R., Preslej B. J., Kaplan J. R. // Talanta. 1967. V. 14. № 7. P. 809.
3. Пятницкий И. В., Сухан В. В., Онищенко Т. А., Онищенко Ю. К. // Укр. хим. ж. 1983. Т. 49. № 6. С. 634.
4. Birnbaum S. M., Shou-cheng J. F., Greenstein P. J. // J. Biol. Chem. 1953. V. 203. № 1. P. 333.
5. Dagnall R. M., West T. S., Young P. // Talanta. 1965. V. 12. № 6. P. 583.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1967. С. 166.
7. Онищенко Т. А., Онищенко Ю. К., Пятницкий И. В., Сухан В. В. // Ж. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 6. С. 1040.
8. Онищенко Т. А., Пятницкий И. В., Сухан В. В., Онищенко Ю. К., Кашпор В. Н. // Укр. хим. ж. 1986. Т. 52. № 2. С. 167.
9. Nakasuka N., Nakai M., Tanaka M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 11. P. 3667.
10. Государственные стандарты Союза ССР. Вода питьевая. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов. 1984. С. 96.

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

Поступила в редакцию
26.VI.1986

**SOLVENT EXTRACTION PRECONCENTRATION OF LEAD WITH
CAPRIC AND α -BROMOCAPRIC ACIDS IN PRESENCE OF AMINES**

**T. A. ONISHCHENKO, Yu. K. ONISHCHENKO, V. V. SUKHAN, I. V. PYATNITSKII
and A. V. YURCHUK**

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

Extraction of lead by capric and α -bromocapric acids in heptane and heptane-nitrobenzene mixture (5:1) in presence of pyridine and 1,10-phenanthroline has been studied. The influence of pyridine and 1,10-phenanthroline on the extraction of lead has been estimated and the composition of the extracted species has been established. A method has been developed of extraction-atomic-absorption determination of lead in river water. The limit of detection for lead is $5 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{g/ml}$.
