

В результате проведенных исследований разработана следующая методика определения микроконцентраций воды в диоксане. Реагент готовят раствором с содержанием 0,57 г безводного иодида кобальта в 10 мл обезвоженного ацетонитрила. В пробирку с притертой пробкой объемом 15 мл вносят 10 мл испытуемого растворителя, затем микропипеткой прибавляют 0,15 мл раствора реагента и перемешивают. Концентрация CoI_2 в пробе растворителя составляет при этом 0,0025 М. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре СФ-26 при 705 нм в кювете толщиной 10 мм с крышкой. В качестве раствора сравнения служит раствор, приготовленный аналогичным образом с использованием обезвоженного диоксана. Содержание воды в растворителе определяют по предварительно построенному градуировочному графику. В таблице приведены результаты определения концентрации воды (% (об.)) в диоксане по методу добавок. Предел обнаружения влаги предложенным методом по 3σ -критерию составляет $4 \cdot 10^{-4}$ %. Наряду с высокой чувствительностью методика отличается простотой выполнения и экспрессностью.

1. Домбровский А. В. 1,4-Диоксан.— Киев : Наук. думка, 1984.— 140 с.
2. Ницгуовский Г. Ф. Определение влажности химических веществ.— Л. : Химия, 1974.— 198 с.
3. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия.— М. : Химия, 1980.— 600 с.
4. Мук А. А., Петрова Т. В., Саввин С. В. Спектрофотометрическое определение воды в диоксане и ацетоне с использованием азосоединений // Журн. аналит. химии.— 1973.— 28, № 9.— С. 1777—1780.
5. А. с. 1167500 СССР. Способ определения воды в органических растворителях / А. Т. Пилипенко, Е. Р. Фалендыш, В. А. Небылица, Н. Ф. Фалендыш.— Опубл. 15.07.85, Бюл. № 26.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— М. : Мир, 1969.— Ч. 3.— 592 с.
7. Лигер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.— М. : Мир, 1987.— Ч. 2.— 443 с.
8. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах.— М. : Мир, 1984.— 256 с.

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

Поступила 14.07.89

УДК 542.61:543.31:543.42

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ α -БРОМКАПРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ФЕНАНТРОЛИНОМ

© В. В. Сухан, И. В. Пятницкий, Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко

Исследована экстракция марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца растворами α -бромкаприновой кислоты в смеси гептана и нитробензола (5:1) в присутствии фенантролина. Максимальная экстракция металлов происходит при рН 2,8—6,1 с коэффициентами распределения $(26,0—62,0) \cdot 10^3$. Определены состав и константы экстракции комплексов. Показана возможность 250—450-кратного концентрирования металлов. Разработан атомно-абсорбционный метод определения марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца с одновременным групповым концентрированием их в природной воде с пределом обнаружения 0,03—0,4 мкг/л.

Ранее было показано [1, 2], что экстракцией комплексов металлов с 1,10-фенантролином и каприновой кислотой можно осуществить 200-кратное концентрирование, а с α -бромкаприновой кислотой достичь лучших результатов [3]. В настоящей работе приведены данные по изучению химизма экстракции фенантролиновых комплексов марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца α -бромкаприновой кис-

лотой, а также условий их группового концентрирования экстракцией и атомно-абсорбционным определением в речной воде.

Экстракцию проводили 1 М растворами бромкаприновой кислоты в смеси (5 : 1) гептана и нитробензола в присутствии 1,10-фенантролина по методике, описанной в работе [3]. α -Бромкаприновую кислоту синтезировали согласно методике [4]. Равновесные концентрации металлов в органической фазе находили атомно-абсорбционным методом.

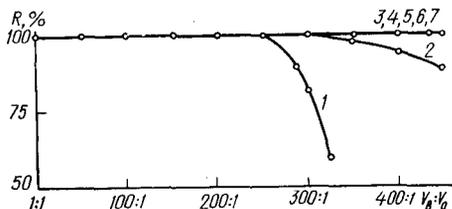
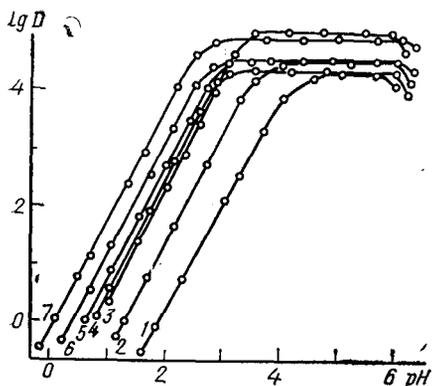


Рис. 1. Экстракция металлов растворами α -бромкаприновой кислоты в смеси гептана и нитробензола (5 : 1) в присутствии 1,10-фенантролина: 1 — Mn^{2+} ; 2 — Pb^{2+} ; 3 — Cd^{2+} ; 4 — Zn^{2+} ; 5 — Co^{2+} ; 6 — Ni^{2+} ; 7 — Cu^{2+} . Исходные концентрации: α -бромкаприновой кислоты — 1,0; Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} — 0,08; Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} — 0,06; Cd^{2+} — 0,04; 1,10-фенантролина — 0,3 (5—7) и 0,2 моль/л (1—4). $V_B = V_O = 20$ мл.

Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов от соотношения объемов фаз: 1 — Mn^{2+} ; 2 — Zn^{2+} ; 3 — Pb^{2+} ; 4 — Cd^{2+} ; 5 — Ni^{2+} ; 6 — Co^{2+} ; 7 — Cu^{2+} . Исходные концентрации: α -бромкаприновой кислоты — 0,25; 1,10-фенантролина — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $pH_{равн} = 4,5$ (1); 3,9 (2); 4,3 (3); 3,3 (4); 3,0 (5); 4,0 (6); 3,5 (7). $V_O = 5$ мл.

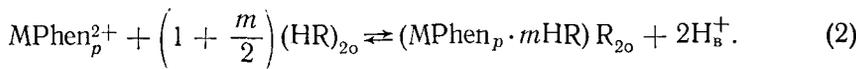
Кобальт и никель в водной фазе определяли экстракционно-фотометрически [5], а другие металлы — атомной абсорбцией после повторной экстракции.

Из рис. 1 видно, что коэффициенты распределения металлов при экстракции бромкаприновой кислотой в присутствии 1,10-фенантролина увеличиваются с повышением рН раствора и достигают максимальных значений $(26,0 — 62,0) \cdot 10^3$ в пределах рН 2,8 — 6,1.

Экстракцию металлов смесью бромкаприновой кислоты с фенантролином можно представить так. Сначала в водной фазе образуется аминный комплекс металла, характеризующийся константой устойчивости

$$\beta_p = \frac{[MPhen_p^{2+}]}{[M^{2+}][Phen]^p}, \quad (1)$$

который впоследствии экстрагируется кислотой:



Константа экстракции имеет вид:

$$K_{ex} = \frac{[(MPhen_p \cdot mHR)R_{2o}] \cdot [H_B^+]^2}{[MPhen_p^{2+}]_B \cdot [(HR)_{2o}]_B^{(1 + \frac{m}{2})}}. \quad (3)$$

Концентрация фенантролинового комплекса металла в водной фазе с учетом константы устойчивости равна:

$$[MPhen_p^{2+}] = \beta_p \cdot [M^{2+}] \cdot [Phen]^p. \quad (4)$$

Допустив, что $[M^{2+}] = C_{M^{2+}} - MPhen_p^{2+}$, уравнение (4) примет вид

$$[MPhen_p^{2+}] = \beta_p \cdot (C_{M^{2+}} - [MPhen_p^{2+}]) \cdot [Phen]^p, \quad (5)$$

где $C_{M^{2+}}$ — общая концентрация металла в водной фазе.

Решение уравнения (5) относительно $[MPhen_p^{2+}]$ дает

$$[MPhen_p^{2+}] = \frac{\beta_p \cdot [Phen]^p \cdot C_{M^{2+}}}{1 + \beta_p \cdot [Phen]^p}. \quad (6)$$

Подставляя уравнение (6) в (3) и принимая, что $[(MPhen_p \cdot mHR)R_2]_o \times C_{M^{2+}}^{-1} = D$, получим

$$K_{ex} = \frac{D \cdot [H^+]_в^2 \cdot (1 + \beta_p \cdot [Phen]_в^p)}{[(HR)_2]_o^{(1 + \frac{m}{2})} \cdot \beta_p \cdot [Phen]_в^p}. \quad (7)$$

Логарифмирование этого выражения приводит к уравнению

$$\lg K_{ex} = \lg D - 2pH - \left(1 + \frac{m}{2}\right) \lg [(HR)_2]_o + \lg \frac{1 + \beta_p \cdot [Phen]_в^p}{\beta_p \cdot [Phen]_в^p}, \quad (8)$$

пригодному для определения стехиометрии компонентов в экстрагирующихся соединениях; при известных p и m можно рассчитать константу экстракции при значениях $\lg D$, отвечающих прямолинейному участку зависимости $\lg D - pH$ [6].

Соотношение металл:кислота в экстрагирующихся комплексах находили по сдвигу равновесия экстракции, а для определения соотношения металл:фенантролин использовали различные методы. Для наименее устойчивых комплексов марганца и свинца использовали метод сдвига равновесия экстракции, а для остальных металлов — методы насыщения и изомольярных серий. Окрашенные экстракты комплексов кобальта и никеля фотометрировали при 540 и 530 нм соответственно, а для определения равновесной концентрации других металлов использовали атомное поглощение при сжигании экстрактов.

При расчете констант экстракции принимали, что $[(HR)_2]_o = C_{HR}/2$. Для расчета $[Phen]_в$ использовали определенную нами константу распределения фенантролина между водой и 1 М раствором бромкаприновой кислоты в смеси гептана и нитробензола (5:1), равную 1470.

Стехиометрическое соотношение компонентов в экстрагирующихся комплексах металлов и константы их экстракции приведены в табл. 1. Видно, что константы экстракции металлов, а также коэффициенты их распределения увеличиваются симбатно росту соответствующих констант устойчивости фенантролиновых комплексов металлов.

Мы изучили влияние соотношения объемов контактирующих фаз

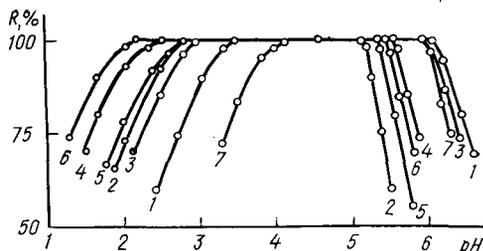
Таблица 1

Оптимальная область pH, стехиометрия и константы экстракции комплексов металлов с бромкаприновой кислотой и фенантролином ($P=0,95$; $n=6$)

Катион металла	pH _{Опт} экстракции	$D_{M^{2+}} \cdot 10^{-3}$ макс	Экстрагирующее- ся соединение	$\lg K_{ex}$
Mn ²⁺	4,5—6,0	27,1±0,6	MnPhen ₂ R ₂	-2,10±0,06
Co ²⁺	3,1—5,8	46,6±1,1	CoPhen ₃ R ₂	-1,06±0,03
Ni ²⁺	3,0—5,8	50,1±1,2	NiPhen ₃ R ₂	-0,39±0,01
Cu ²⁺	2,8—6,0	58,1±1,2	CuPhen ₂ R ₂ ·2 HR	0,45±0,03
Zn ²⁺	3,0—5,8	26,0±0,7	ZnPhenR ₂ ·2 HR	-0,76±0,03
Cd ²⁺	3,4—5,8	62,0±1,3	CdPhenR ₂ ·2 HR	-0,93±0,02
Pb ²⁺	3,6—6,1	44,6±0,9	PbPhen ₂ R ₂	-0,63±0,03

на экстракцию металлов. Приведенные на рис. 2 кривые показывают, что при практически полном извлечении металлов ($R \geq 99\%$) α -бромкаприновой кислотой в присутствии фенантролина в смесь гептана и нитробензола (5:1) марганец возможно концентрировать в 250 раз, цинк — в 300, а кобальт, никель, кадмий, свинец и медь — в 450 раз. Экспериментальные данные говорят о том, что коэффициенты концентрирования металлов увеличиваются соответственно повышению их коэффициентов распределения.

Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов от pH: 1 — Pb^{2+} ; 2 — Zn^{2+} ; 3 — Cd^{2+} ; 4 — Ni^{2+} ; 5 — Co^{2+} ; 6 — Cu^{2+} ; 7 — Mn^{2+} . Исходные концентрации: Cd^{2+} — $4 \cdot 10^{-8}$; Pb^{2+} — $5 \cdot 10^{-8}$; Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} — $1 \cdot 10^{-7}$; Co^{2+} , Ni^{2+} — $3 \cdot 10^{-7}$; 1,10-фенантролина — $5 \cdot 10^{-4}$; α -бромкаприновой кислоты — 1,0 моль/л; $V_B : V_0 = 1000 : 5 = 200$.



При коэффициенте концентрирования 200 определена зависимость экстракции металлов от pH. Приведенные на рис. 3 данные свидетельствуют о возможности 200-кратного группового концентрирования металлов, причем практически полное извлечение марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца происходит при pH 4,1—5,2.

Низкая избирательность экстракции металлов бромкаприновой кислотой и фенантролином приводит к заключению об использовании для анализа концентратов металлов метода атомной абсорбции. Мы проводили анализ сжиганием экстрактов, которые одновременно служили и горючим, на спектрофотометре С-302. При расходе экстракта 0,004 л/мин и подаче воздуха с расходом 80—95 делений по шкале ротаметра (при давлении 0,25 МПа) в качестве окислителя дополнительный ввод горючего не требуется. Смеситель прибора при анализе слегка обогревали газовой горелкой.

Источником излучения служили комбинированные лампы типа ЛК-3 (Co, Ni), а также высокочастотные безэлектродные лампы ВСБ-2. Для определения использовали резонансные линии металлов 279,5 (Mn), 240,7 (Co), 232,0 (Ni), 324,7 (Cu), 213,9 (Zn), 228,8 (Cd) и 283,8 нм (Pb). Оптимальный режим работы ламп ВСБ-2 составлял: для меди — 140, свинца — 150, марганца — 160, цинка — 100, кадмия — 80 мА.

Градуировочный график линейен в следующем интервале концентраций металлов в экстракте: 0,01 — 0,8 мкг/мл кадмия, 0,02 — 1,0 мкг/мл цинка и меди, 0,1 — 2,2 мкг/мл марганца, 0,4 — 10,5 мкг/мл свинца и 0,3 — 8,0 мкг/мл кобальта и никеля. При этом взаимное влияние металлов на их атомно-абсорбционное определение сказывается мало. Однако Co^{2+} и Ni^{2+} при более чем 150-кратном избытке усиливают атомное поглощение друг друга. Кроме того, при более чем 100-кратном избытке железа сказывается его мешающее влияние на определение Cu, Co, Ni, а при > 200-кратном — цинка.

Разработанный метод экстракционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения металлов применен для анализа поверхностных природных вод. Для маскирования Ca^{2+} и Mg^{2+} ранее использовали лимонную кислоту [1], которая сужает интервал pH максимальной экстракции металлов. В работе [7] было предложено использовать фториды, что требует применения особо чистого препарата. Образование нерастворимых карбоксилатов Ca^{2+} и Mg^{2+} происходит при $pH \geq 6$. При использовании для концентрирования бромкаприновой кислоты необходимость в маскировании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} отпадает, так как экстракция тяжелых металлов происходит в более кислой среде.

Органические вещества в воде разлагали окислением пероксида сульфатом. Отбор проб речной воды проводили согласно [8]. Хотя анализ выполняли непосредственно после отбора проб, однако воду

подкисляли прибавлением 5 мл HNO_3 ($\rho=1,34$) на 1 л пробы для предупреждения адсорбции металлов стеклом сосудов.

Таблица 2

Результаты определения металлов (в мкг/л) в речной воде ($P=0,95$; $n=6$)

Металл	Предел обнаружения, мкг/л	Атомно-абсорбционно					Фотометрически	
		Без добавки		С добавкой			$\bar{X} \pm \delta$	S_r
		$\bar{X} \pm \delta$	S_r	Введено	$\bar{X} \pm \delta$	S_r		
Mn	0,1	21,3±0,2	0,01	10,9	32,2±0,2	0,01	—	—
Co	0,3	2,6±0,2	0,08	11,8	14,4±0,2	0,02	—	—
Ni	0,3	3,1±0,2	0,07	11,7	14,8±0,2	0,02	3,4±0,4	0,15
Cu	0,1	6,7±0,3	0,04	6,3	13,0±0,2	0,02	6,9±1,1	0,15
Cd	0,03	0,4±0,1	0,08	0,6	1,0±0,1	0,03	—	—
Zn	0,03	5,0±0,2	0,04	6,5	11,5±0,1	0,01	5,1±1,0	0,19
Pb	0,4	3,3±0,2	0,07	10,4	13,7±0,2	0,03	3,0±0,5	0,31

Ход анализа. 1 л подкисленной воды нагревали до кипения, прибавляли 2 г пероксодисульфата аммония и кипятили 10 мин. Прибавляли 2 мл 4 М раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, воду охлаждали и переносили в делительную воронку. Прибавляли 2 мл 0,4 М раствора гидрохлорида 1,10-фенантролина, 5 мл 0,25 М раствора α -бромкаприновой кислоты в смеси гептана и нитробензола (5:1), нейтрализовали пробу прибавлением 10 М раствора NaOH до pH 4,0—4,6 и экстрагировали 5 мин. Экстракт отделяли, фильтровали через бумажный фильтр и вводили в пламя спектрофотометра для измерения атомного поглощения металла. Для приготовления растворов сравнения использовали воду, очищенную от определяемых металлов этим же способом.

Правильность анализа контролировали методом добавок, а в отдельных случаях определением металлов фотометрически: никеля — с диметилдиоксимом [9], цинка — с дитизином, свинца — с сульфарсазеном, а меди — диэтилдитиокарбаматом свинца [10]. Так как чувствительность фотометрических методов превышает содержание металлов в воде, то проводили концентрирование путем упаривания 1 л пробы до 100 мл. Результаты анализа представлены в табл. 2.

1. Атомно-абсорбционное определение кадмия в природной воде после концентрирования каприновой кислотой и аминами / Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко, И. В. Пятницкий, В. В. Сухан // Журн. аналит. химии.— 1986.— 41, № 6.— С. 1040—1045.
2. Экстракционное концентрирование микроколичеств цинка каприновой кислотой и аминами / Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко, В. В. Сухан, Е. В. Князева // Укр. хим. журн.— 1987.— 53, № 8.— С. 855—858.
3. Экстракционное концентрирование свинца каприновой и α -бромкаприновой кислотой в присутствии аминов / Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко, В. В. Сухан и др. // Журн. аналит. химии.— 1987.— 42, № 9.— С. 1616—1620.
4. *Birnbaum S. M., Shou-cheng Y. Fu., Greenstein P. J.* Resolution of the racemic α -amino derivatives of heptylic, caprylic, nonylic, decylic and undecylic acids // J. Biol. chem.— 1953.— 203, N 1.— P. 333—338.
5. *Тананайко М. М., Горенштейн Л. И.* Исследование и аналитическое применение комплексов никеля и кобальта с фенантролином и ксантеновыми красителями // Изв. вузов. Химия и хим. технология.— 1975.— 18, № 6.— С. 893—895.
6. *Золотов Ю. А.* Экстракция внутрикомплексных соединений.— М.: Наука, 1968.
7. *Савицкий В. Н., Пелешенко В. И., Осадчий В. И.* Экстракционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение железа, меди, цинка, кадмия и свинца в природных водах // Журн. аналит. химии.— 1987.— 42, № 4.— С. 677—681.
8. *Методы определения вредных примесей в воде водоемов* / Под ред. А. П. Шицковой.— М.: Медицина, 1981.— 376 с.
9. *Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев В. А.* Руководство по химическому анализу вод суши.— Л.: Гидрометиздат, 1973.— 269 с.
10. *Государственные стандарты СССР. Вода питьевая. Методы анализа.*— М.: Изд-во стандартов, 1976.— 193 с.