

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ АЛКИЛАМИН–АНИОННОЕ ПАВ–ВОДА

© 2021 г. А. М. Елохов^{a,b,*}, А. О. Хомутова^a, С. А. Денисова^a

^a Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия

^b Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Изучена растворимость в системах оксиэтилированный алкиламин (ethomeen C/15)–алкилбензолсульфокислота–вода и ethomeen C/15 · HCl–бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия–вода. Установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры процесса экстракции и исследованы закономерности распределения ряда ионов металлов в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода в присутствии анионов-комплексобразователей. Найдены условия количественного извлечения меди (II) и цинка в виде тиоцианатных ацидокомплексов.

Ключевые слова: ионные поверхностно-активные вещества, жидкостная экстракция, тиоцианатные ацидокомплексы

DOI: 10.31857/S0044453721060108

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и водорастворимые полимеры широко используются в практике аналитической химии, в том числе и как альтернатива органическим растворителям в жидкостной экстракции. Способность экстрактов растворяться в воде и гидрофильных органических растворителях позволяет сочетать экстракцию с большинством физико-химических методов анализа различных по природе веществ – от ионов металлов до биологически-активных молекул [1, 2]. Наличие в молекулах ионных ПАВ функциональных групп, способных к образованию комплексных соединений с ионами металлов позволяет расширить перечень извлекаемых ионов и повысить селективность экстракции.

В последние годы распространение получила экстракция смесями противоположно заряженных ионных ПАВ, расслаивание которых осуществляется вследствие химического взаимодействия и не требует применения неорганических высаливателей или высоких температур, однако подобные смеси склонны к осаждению, что создает дополнительные трудности при использовании их на практике [3, 4]. Нашли применение смеси додецилсульфата натрия с бромидом цетилтриметиламмония [5, 6], децилтриметиламмония [7, 8] или тетрабутиламмония [9], а также

дисульфоната алкилдифенилоксида с бромидом децилтриметиламмония [10] и другие.

Ранее были исследованы фазовые равновесия и экстракционная способность смесей бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония [11–13]. Настоящая работа является продолжением проводимых исследований и посвящена изучению фазовых и экстракционных равновесий в системах на основе смесей противоположно заряженных ПАВ, содержащих оксиэтилированное псевдокатионное ПАВ–ethomeen C/15.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: ethomeen C/15 (оксиэтилированный алкиламин кокосового масла $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-RN}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$, содержание основного вещества – 100%), оксифос Б ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, $n = 8-10$, ТУ 2484-344-05763441-2001, основное вещество – 98%), алкилбензолсульфокислота ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$, $n = 10-14$, ТУ 2481-026-05766480-2006, основного вещества – 97%), концентрированные серная и хлороводородная кислоты, сульфаты индия, лантана, иттрия, железа (III), кадмия, цинка, меди (II), оксид таллия квалификации “х.ч.”, дистиллированная вода. Растворы солей готовили растворением точных навесок в дистиллированной

воде, в ряде случаев растворы подкисляли с целью подавления гидролиза. Растворы сульфата таллия готовили растворением оксида таллия (III) в концентрированной серной кислоте с последующим разбавлением раствора дистиллированной водой. Растворы кислот готовили разбавлением концентрированных растворов.

Границы области расслаивания в системе ethomeen C/15–АБСК–вода определены методом изотермического титрования. Растворы, содержащие 1.0–20.0 мас. % АБСК или 1.0–25.0 мас. % ethomeen C/15 титровали при постоянном перемешивании 25.0 мас. % раствором ethomeen C/15 или 20.0 мас. % раствором АБСК до появления устойчивой опалесценции. Массу навесок исходных растворов для титрования подбирали таким образом, чтобы ошибка определения растворимости не превышала 0.5 мас. %.

Границы области расслаивания в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода определены визуально-политермическим методом. Герметично закрытые пробирки, содержащие смеси исходных компонентов, расположенные по определенным сечениям треугольника состава, помещали в термостат и нагревали при периодическом встряхивании со скоростью 1К/5 мин, вблизи температуры расслаивания, которую определяли по появлению устойчивой опалесценции, скорость нагрева снижали. На основании зависимостей температуры расслаивания от концентрации одного или двух компонентов в определенном соотношении методом графической интерполяции строили изотермические разрезы температурной призмы трехкомпонентной системы.

Экстракцию в системе eth-25–вода проводили при 70°C. В градуированные пробирки вносили 4.0 мл eth-25 (62.5 г/л ethomeen C/15, 187.5 г/л оксифоса Б, 2.8 г/л HCl), 2.0 мл 0.1 моль/л раствора соли металла, создавали необходимую кислотность введением 5.0 моль/л раствора хлороводородной кислоты, при необходимости вводили расчетный объем 5.0 моль/л раствора тиоцианата калия и доводили объем дистиллированной водой до 20 мл. Полученную смесь перемешивали и выдерживали в термостате в течение 15–30 мин, после охлаждали и отделяли водную фазу.

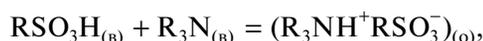
Степень извлечения распределяемых ионов металлов определяли комплексонометрическим титрованием водной фазы по известным методикам [14]. Экспериментально доказано, что присутствие ПАВ не влияет на результаты определения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор оптимальных температурно-концентрационных параметров экстракции осуществляют на основании фазовых диаграмм соответствующих

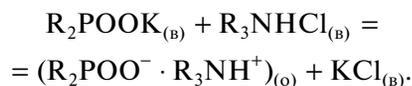
экстракционных систем, поэтому на первом этапе изучена растворимость в системах ethomeen C/15–анионное ПАВ–вода. В качестве анионных ПАВ использованы АБСК и оксиэтилированное ПАВ оксифос Б, так как оксифос Б не содержит ионов водорода способных к диссоциации и необходимых для протолитического взаимодействия, в работе использовали вместо ethomeen C/15 его хлоридную соль, полученную взаимодействием ethomeen C/15 с эквивалентным количеством хлороводородной кислоты (далее ethomeen C/15 · HCl).

Растворимость в системе ethomeen C/15–АБСК–вода изучена методом изотермического титрования при 25°C (рис. 1а). На диаграмме присутствуют две области: двухфазного жидкого равновесия (L₁ + L₂) и область ненасыщенных растворов (L). Область расслаивания расположена вблизи вершины воды и смещена к бинарной системе АБСК–вода. Образование расслаивания является следствием протолитического взаимодействия АБСК (RSO₃H) и ethomeen C/15 (R₃N), которое можно описать схемой:



однако, образующийся ассоциат склонен к осаждению.

Экспериментально установлено, что система ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода является гомогенной при температуре 25°C, поэтому фазовые равновесия в ней исследованы визуально-политермическим методом в интервале температур 25–80°C (рис. 1б). Нижняя критическая температура растворимости в двойной системе оксифос Б–вода равна 79°C [15], в системе ethomeen C/15–вода – 65°C [16], система ethomeen C/15 · HCl–вода гомогенна во всем температурном интервале жидкого состояния, что доказано экспериментально. В тройной системе наблюдается образование замкнутой области расслаивания (L₁ + L₂), границы которой расширяются с ростом температуры (рис. 1б). Причиной возникновения расслаивания, является образование ионного ассоциата за счет взаимодействия ионных групп оксифоса Б (R₂POOK) и протонированного ethomeen C/15 (R₃NHCl):



Образовавшийся ассоциат гидратируется в меньшей степени, чем исходные ПАВ, поэтому его водные растворы обладают меньшей температурой расслаивания. Форма и расположение бинарных кривых свидетельствует, что область расслаивания возникает из разбавленных растворов, минимальная температура, при которой существует расслаивание не устанавливалась.

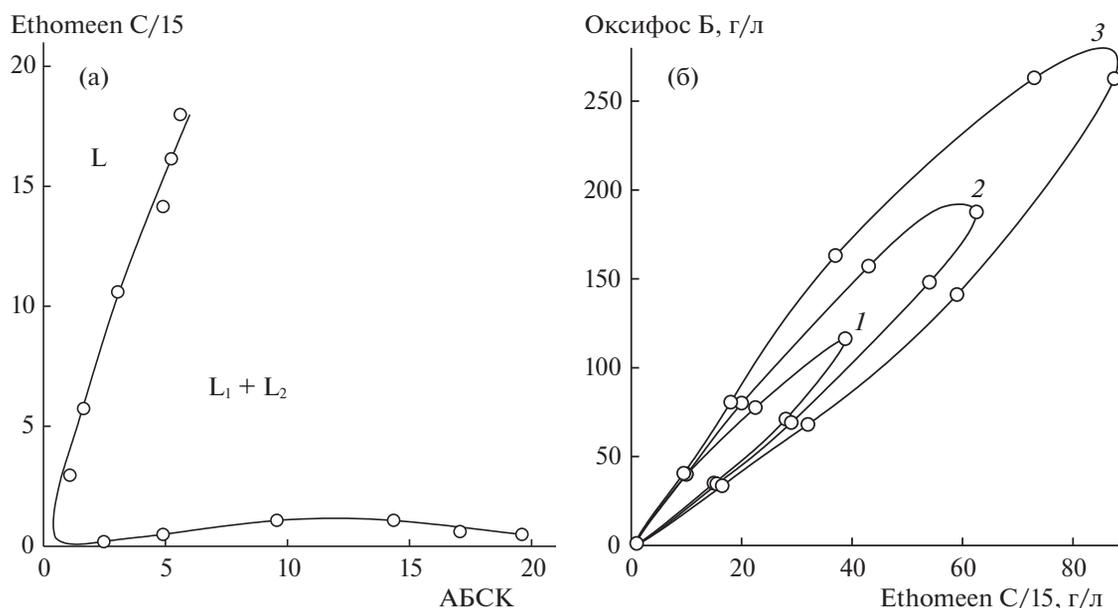


Рис. 1. Граница области расслаивания в системах: ethomeen C/15–АБСК–вода при 25°C (а) и ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода (б) при 65 (1), 70 (2) и 75°C (3).

Сравнивая фазовые диаграммы систем ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода и катамин АБ–оксифос Б–вода [11], следует отметить, что при аналогичной топологии площадь области расслаивания при одинаковой температуре в системе с катамином АБ существенно больше, чем в системе с ethomeen C/15 · HCl, что является следствием большей гидрофильности образующегося ионного ассоциата в системе с ethomeen C/15 · HCl, из-за наличия оксиэтиленовых фрагментов сразу у обоих ПАВ. Таким образом, увеличение степени оксиэтилирования ионных ПАВ может являться препятствием при разработке экстракционных систем на основе смесей противоположно заряженных оксиэтилированных ионных ПАВ.

Сравнение систем ethomeen C/15–АБСК–вода, ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода, катамин АБ–оксифос Б–вода [11] позволяет подтвердить правило [17], что смеси противоположно заряженных ПАВ, содержащих оксиэтилированные анионные ПАВ, более агрегативно устойчивы, чем смеси, содержащие только катионные оксиэтилированные ПАВ. В системах, содержащих оксиэтилированное анионное ПАВ оксифос Б, существует устойчивая область расслаивания, в то время как в системе ethomeen C/15–АБСК–вода ионный ассоциат склонен к осаждению.

Оптимальные параметры процесса экстракции находили, выбирая соотношение ПАВ, позволяющее использовать минимальную температуру расслаивания водных растворов, а также содержание воды в расслаивающихся смесях и температуру процесса, обеспечивающую прием-

лемый для работы относительный объем фазы ПАВ (отношение объема экстракта к общему объему системы), скорость расслоения и легкое разделение фаз.

В системе ethomeen C/15–АБСК–вода не удалось выбрать условия для изучения экстракции вследствие того, что образующийся ионный ассоциат образует стабильные эмульсии, не расслаивающиеся даже при длительном центрифугировании.

Для системы ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода установлено, что при содержании 50 г/л смеси ethomeen C/15 · HCl и оксифоса Б в соотношении 25.0 : 75.0 (далее eth-25) и температуре 70°C относительный объем экстракта равен 0.05. Расслаивание сохраняется при охлаждении смеси до комнатной температуры, а также в присутствии хлороводородной кислоты в концентрации более 5 моль/л, относительный объем фазы ПАВ при этом незначительно увеличивается. Введение серной кислоты и гидроксида натрия в концентрации более 0.1 моль/л приводит к гомогенизации расслаивающейся смеси.

С целью оценки экстракционных способностей системы ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода изучено распределение ряда ионов металлов в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты (рис. 2). Установлено, что экстракция всех изученных металлов неколичественная. Максимальные значения степени извлечения наблюдаются при отсутствии хлороводородной кислоты в системе и составляет для иттрия –

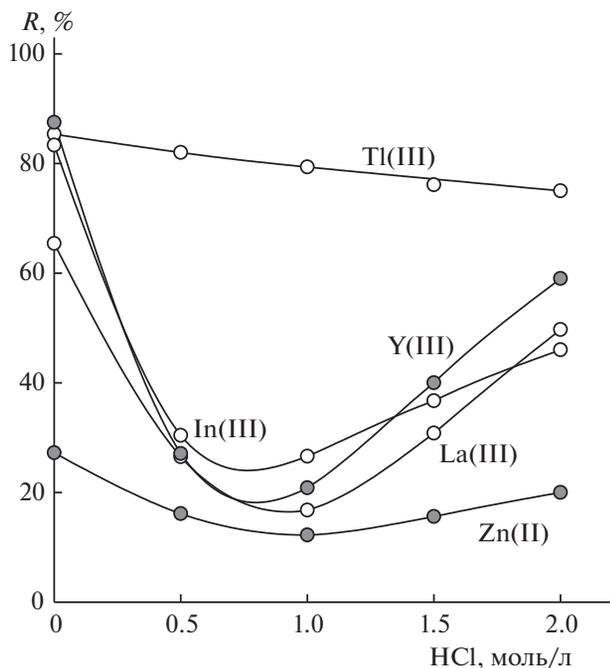
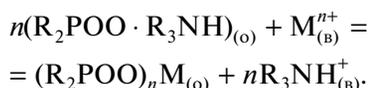


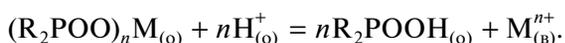
Рис. 2. Распределение ионов металлов в системе eth-25–вода в зависимости от концентрации HCl: $C_M = 0.01$ моль/л, $V_{об} = 20$ мл.

87.5%, таллия (III) – 85.0%, индия – 83.5%, лантана – 65.4% и цинка – 27.2%.

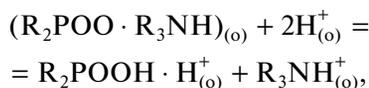
В области низких концентраций кислоты, за исключением таллия (III), ионы металлов извлекаются по катионообменному механизму с участием ионов оксифоса Б:



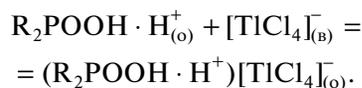
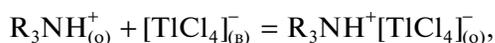
Кривые извлечения индия, иттрия, лантана и цинка проходят через минимум, так как рост концентрации хлороводородной кислоты приводит к разрушению экстрагируемого комплекса и падению степени извлечения:



Также с увеличением кислотности возможно разрушение ионного ассоциата и протонирование оксиэтиленовых фрагментов ПАВ:



образующиеся катионные ПАВ способны экстрагировать ионы металлов в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному и гидратно-сольватному механизмам, например, катионы таллия:



Смене механизма отвечает минимум на кривой извлечения, отвечающий концентрации 0.75–1.00 моль/л.

Вид кривой извлечения таллия (III) отличается от остальных исследованных металлов, что связано с его возможностью извлекаться в форме тетрахлороталлат-иона по анионообменному механизму уже при низкой кислотности. Этому способствует наличие хлорид-ионов в экстракционной системе в составе ethomeen C/15 · HCl. Незначительное падение степени извлечения таллия (III) с ростом кислотности может быть связано с образованием высокозарядных хлоридных ацидокомплексов таллия (III).

Возможность концентрирования ионов металлов в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода по анионообменному и гидратно-сольватному механизмам позволяет использовать изученную систему для экстракции других ацидокомплексов металлов, например, тиоцианатных. Изучено распределение ионов железа (III), цинка, меди (II) и кадмия в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода в зависимости от содержания хлороводородной кислоты при концентрации тиоцианата калия 0.4 моль/л (рис. 3). Установлено, что во всем исследованном интервале кислотности количественно извлекаются цинк, медь (II) – при концентрации хлороводородной кислоты более 0.5 моль/л, максимальное извлечение железа (III) – 96% и кадмия – 31%.

Представляло интерес сравнить экстракционную способность систем ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода и катамин АБ–оксифос Б–вода [11] в присутствии хлороводородной кислоты. Экстракция большинства исследованных металлов в обеих системах незначительная, общий вид кривых извлечения аналогичен и подобен кривым извлечения в системах на основе оксифоса Б [18], что позволяет сделать вывод о его доминирующем влиянии на экстракционную способность смесей ПАВ на его основе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования системы ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода для концентрирования ионов металлов. Причем, ионы металлов могут извлекаться по катионообменному механизму из нейтральных и слабокислых растворов за счет образования малорастворимых соединений с оксифосом Б, а в сильноокислых растворах по анионообменному и гидратно-сольватному механизмам в виде галогенидных ацидокомплексов за счет протонирования оксиэтиленовых фрагментов оксифоса Б и ethomeen C/15 · HCl.

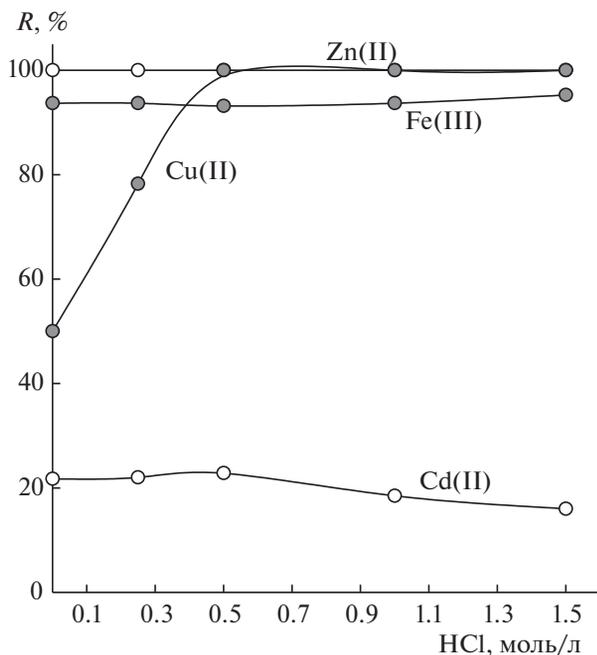


Рис. 3. Распределение ионов металлов в присутствии тиоцианата калия в системе eth-25–вода в зависимости от концентрации HCl: $C_M = 0.01$ моль/л, $V_{об} = 20$ мл, $C_{KSCN} = 0.4$ моль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arya S.S., Kaimal A.M., Chib M. et al. // J. of Food Science and Technology. 2019. V. 56. № 2. P. 524. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
2. Kojro G., Wroczynski P. // J. of Chromatographic Science. 2020. V. 58. № 2. P. 151–162. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz064>
3. Filipović-Vinceković N., Bujan M., Dragčević Đ., Nekić N. // Colloid Polym Sci. 1995. V. 273. P. 182. <https://doi.org/10.1007/BF00654016>
4. Zhao G.X., Xiao J.X. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. P. 513. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0065>
5. Zhang J., Wang Y., Peng Q. // Korean J. of Chemical Engineering. 2013. V. 30. P. 1284.
6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. // J. of Dispersion Science and Technology. 2011. V. 32. № 6. P. 828.
7. Seebunrueng K., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2012. V. 404. P. 1539.
8. Chen D., Zhang P., Li Yu. et al. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. V. 406. P. 6051.
9. Xiao J.-X., Sivars U., Tjerneld F. // J. Chromatography B. 2000. V. 743. P. 327.
10. Weschayanwivat P., Kunanupa O., Scamehorn J.F. // Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1043.
11. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A. et al. // Rus. Chemical Bulletin. 2018. V. 67. № 2. P. 206.
12. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A. et al. // Ibid. 2018. V. 67. № 9. P. 1612.
13. Денисова С.А., Исаева Ю.И., Елохов А.М., Леснов А.Е. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 4. С. 353–357. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019145>
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
15. Elokhov A.M., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. // Rus. J. of Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. № 9. P. 1267.
16. Elokhov A.M., Belova D.S., Denisova S.A., Kudryashova O.S. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1350.
17. Li X.G., Liu F.M. // Colloids Surf. A. 1995. V. 96. № 1. P. 113.
18. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1918.