

УДК 544.344+542.061

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ АММОНИЯ–ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ–ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© 2024 г. Д. О. Шильковская^{a, b}, Д. Ю. Куимова^a, А. М. Елохов^{a, *}

^aПермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^bИнститут технической химии УрО РАН, ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013 Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Методом изотермического титрования и изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе сульфат аммония–оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ 9-10)–вода при 25°C, определены оптимальные параметры экстракции (соотношение неонол АФ 9-10 : сульфат аммония = 1 : 3, массовая доля воды 75.0 мас. %) и установлены закономерности распределения ионов железа(III), меди(II), алюминия и индия в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода в присутствии ацетилацетона и 1,2,3-бензотриазола. Найдены условия количественного извлечения алюминия и меди(II) из аммиачных сред. Определены условия отделения меди(II) и железа(III) от цинка, кобальта(II) и индия в нейтральной среде, а также меди(II) от цинка и кобальта(II) при содержании 0.05–0.06 моль/л аммиака в присутствии ацетилацетона; никеля от кобальта(II) и железа(III) при содержании 0.1–0.5 моль/л серной кислоты в присутствии 1,2,3-бензотриазола.

Ключевые слова: неионные ПАВ, оксиэтилированные нонилфенолы, жидкостная экстракция, ацетилацетон, 1,2,3-бензотриазол

DOI: 10.31857/S0044457X24050184, **EDN:** YEIACZ

ВВЕДЕНИЕ

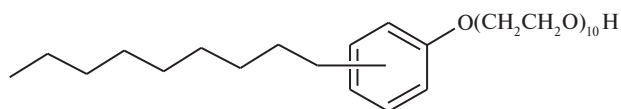
Полиэтиленгликоли, блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена и неионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение для предварительного концентрирования при определении ионов металлов [1–3], лекарственных средств и биологически активных веществ [4–6], органических токсикантов [7–9] в различных объектах. По сравнению с органическими растворителями водорастворимые полимеры и ПАВ являются менее пожароопасными и токсичными по отношению к человеку и окружающей среде. Концентрирование органических веществ и металлоорганических соединений [10–12] возможно без использования дополнительных реагентов. Для извлечения ионов металлов используют способность оксиэтилированных ПАВ и полиэтиленгликолей выступать в роли нейтральных кислородсодержащих экстрагентов в кислых средах [13–15], а также концентрируют ионы металлов в форме комп-

лексных соединений с органическими реагентами [16–19].

Среди неионных ПАВ в экстракции широкое распространение получили оксиэтилированные нонилфенолы (торговая марка неонолы), их применяют для извлечения ионов металлов из кислых сред в присутствии галогенид-ионов по гидратно-сольватному механизму [20, 21] и при разработке экстракционно-спектрофотометрических методик определения ионов металлов с органическими реагентами [22, 23]. В настоящей работе изучены закономерности извлечения ионов металлов оксиэтилированными нонилфенолами в присутствии N- и O-содержащих экстракционных реагентов — ацетилацетона [24–26] и 1,2,3-бензотриазола [27–29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали неионное ПАВ неонол АФ-9-10 (оксиэтилированный нонилфенол, $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$, ТУ 2483-077-05766801-98);



сульфат аммония квалификации “ч. д. а.” в качестве высаливателя; гексагидраты хлорида железа(III) и сульфата цинка, пентагидрат сульфата меди, гептагидраты сульфатов кобальта и никеля, сульфат индия, декаоктагидрат сульфата алюминия квалификации “х. ч.” для исследования распределения ионов металлов; 1,2,3-бензотриазол и ацетилацетон квалификации “ч. д. а.” в качестве комплексообразователей. Среду растворов регулировали введением растворов серной кислоты и аммиака квалификации “ч. д. а.”.

Границы области расслаивания в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода при 25°C определяли методом изотермического титрования [30]. Для этого растворы неонола АФ 9-10 с заданной концентрацией (30.0, 20.0, 10.0, 5.0, 2.5 мас.%) титровали 30.0 мас. %-ным раствором сульфата аммония. Конец титрования определяли по появлению устойчивой опалесценции. Положение нод области расслаивания определяли изотермическим методом сечений [31]. Измеряемым физическим свойством жидкой фазы был показатель преломления, который регистрировали на рефрактометре ИРФ-454Б2М. Границы фазовых переходов определяли по изломам на кривой зависимости показателя преломления от концентрации сульфата аммония. Исследованы четыре сечения, исходящие из вершины сульфата аммония на сторону неонол АФ 9-10–вода с соотношением неонол АФ 9-10 : вода = 40.0 : 60.0, 20.0 : 80.0, 10.0 : 90.0 и 5.0 : 95.0.

Экстракцию ионов металлов в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода осуществляли в градуированных пробирках, в которые помещали 4.0 г сульфата аммония, 1.0 г неонола АФ 9-10, 1.0 мл 0.1 моль/л раствора соли металла, расчетное количество комплексообразователя (0.2 мл ацетилацетона или 0.12 г бензотриазола), расчетный объем 5.0 моль/л серной кислоты или 2.4 моль/л раствора аммиака, затем доводили дистиллированной водой до объема 20 мл. Смесь встряхивали в течение 1 мин, после полного расслоения отделяли рафинат, в котором определяли содержание металла комплексонометрическим титрованием [32]. Экспериментально доказано, что присутствие ПАВ не влияет на результаты определения ионов металлов.

Степень извлечения ионов металлов (R) рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{n(M)_0 - n(M)_{\text{раф}}}{n(M)_0} \times 100,$$

где $n(M)_0$ и $n(M)_{\text{раф}}$ — исходное количество (моль) распределяемого иона металла и его количество (моль) в рафинате соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе с целью выбора концентрационных параметров для проведения экстракции методом изотермического титрования и изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода (рис. 1, табл. 1). На фазовой диаграмме обнаружены области ненасыщенных растворов (L), расслаивания ($L_1 + L_2$), монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), кристаллизации сульфата аммония ($L + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Состав равновесной твердой фазы подтвержден формой функциональных зависимостей показателей преломления жидкой фазы от состава смесей и термогравиметрическими исследованиями. Область расслаивания существует при содержании воды в смесях < 83 мас. % и смещена к бинарной системе сульфат аммония–вода. Ноды области расслаивания расходятся в направлении бинарной системы сульфат аммония–вода, что свидетельствует о доминирующем воздействии указанных компонентов.

Экспериментально установлено, что смесь, содержащая 75.0% воды, 20.0% сульфата аммония и 5.0% неонола АФ 9-10, расслаивается с получением органической фазы объемом 1.0 мл (при общем объеме системы 20.0 мл). Расслаивание при этом

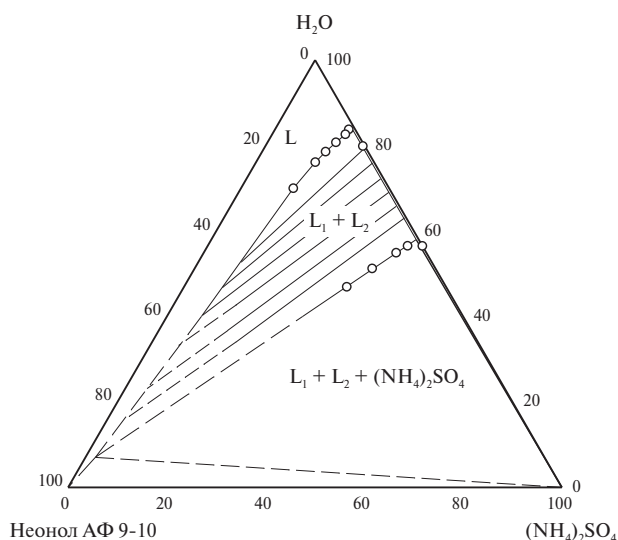


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода при 25°C.

Таблица 1. Состав насыщенных растворов системы сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
(NH ₄) ₂ SO ₄	вода	неонол АФ 9-10	
43.5	56.5	0.0	L + (NH ₄) ₂ SO ₄
14.9	83.8	1.3	L ₁ + L ₂
14.9	82.6	2.5	L ₁ + L ₂
13.9	80.7	5.4	L ₁ + L ₂
12.9	78.6	8.5	L ₁ + L ₂
12.0	76.1	11.9	L ₁ + L ₂
10.6	70.0	19.4	L ₁ + L ₂
19.7	79.9	0.4	L ₁ + L ₂
40.5	56.5	3.0	L ₁ + L ₂ + (NH ₄) ₂ SO ₄
39.0	54.9	6.1	L ₁ + L ₂ + (NH ₄) ₂ SO ₄
36.0	51.2	12.8	L ₁ + L ₂ + (NH ₄) ₂ SO ₄
33.0	46.9	20.1	L ₁ + L ₂ + (NH ₄) ₂ SO ₄

сохраняется при введении серной или хлороводородной кислот до 0.6 моль/л, аммиака и раствора гидроксида натрия в концентрации >3 моль/л.

Для оценки экстракционных возможностей системы изучено распределение 1.0×10^{-4} моль ионов

железа(III), меди(II), алюминия и индия в зависимости от концентрации серной кислоты, а также ионов алюминия, кобальта(II), цинка и меди(II) в зависимости от концентрации аммиака в присутствии 2.0×10^{-3} моль ацетилацетона (рис. 2). Выбор серной кислоты для создания среды обусловлен низкой комплексообразующей способностью сульфат-иона и, как следствие, невозможностью извлечения изучаемых ионов металлов по анионообменному механизму из кислых сред. Без введения серной кислоты железо(III) извлекается на 88%, вероятно, в виде внутрикомплексного соединения с ацетилацетоном. С ростом кислотности наблюдается разрушение указанного соединения, что сопровождается резким падением степени извлечения до 20% при концентрации серной кислоты >0.1 моль/л. Аналогичный вид имеет и кривая извлечения меди(II), ее максимальная степень извлечения (85%) наблюдается в отсутствие серной кислоты. Извлечение алюминия и индия существенно ниже, что может быть связано с меньшей устойчивостью их комплексных соединений с ацетилацетоном.

Степень извлечения меди(II) и алюминия увеличивается с ростом содержания аммиака от 0.0 до 0.1 моль/л, при этом степень извлечения обоих металлов в интервале концентраций аммиака от 0.06 до 0.12 моль/л превышает 95%. Дальнейшее увеличение концентрации аммиака приводит к падению степени извлечения, что может быть связано с ростом степени протекания конкурирующих реакций образования аминоккомплексов меди(II) и осаждения гидроксида алюминия. Кривая извлечения кобальта(II) плавно

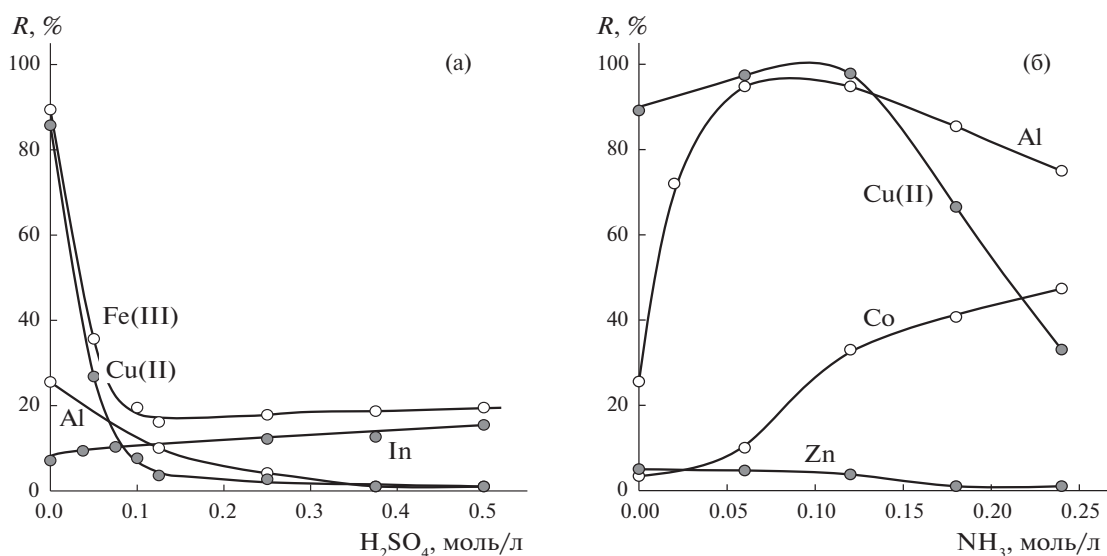


Рис. 2. Экстракция ионов металлов в присутствии ацетилацетона в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода из сернокислых (а) и аммиачных (б) сред (0.005 моль/л ионов металлов, 0.1 моль/л ацетилацетона, $V_{06} = 20$ мл).

возрастает во всем исследованном интервале, его извлечение не превышает 45%.

Полученные данные позволяют предположить, что изученные ионы металлов извлекаются по координационному механизму с участием ацетилацетона, неонол АФ 9-10 выступает в роли фазообразователя и не участвует в процессе экстракции. Введение кислот или оснований в большинстве случаев приводит к падению степени извлечения за счет протекания конкурирующих реакций с ионами металлов или протонирования ацетилацетона.

Полученные данные свидетельствуют о том, что систему сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода можно использовать для разделения ионов металлов. Так, при проведении экстракции в нейтральной среде возможно отделение меди(II) и железа(III) от цинка и кобальта(II) ($\beta_{\text{Fe(III)/Co(II)}} = 26.7$; $\beta_{\text{Fe(III)/Zn}} = 17.9$; $\beta_{\text{Cu(II)/Co(II)}} = 26.6$; $\beta_{\text{Cu(II)/Zn}} = 17.8$), при содержании аммиака 0.05–0.06 моль/л возможно отделение меди(II) от цинка и кобальта(II) ($\beta_{\text{Cu(II)/Co(II)}} = 21.2$; $\beta_{\text{Cu(II)/Zn}} = 9.7$).

На следующем этапе исследовано распределение 1.0×10^{-4} моль ионов железа(III), кобальта(II) и никеля в присутствии 2.0×10^{-3} моль 1,2,3-бензотриазола в зависимости от концентрации серной кислоты (рис. 3).

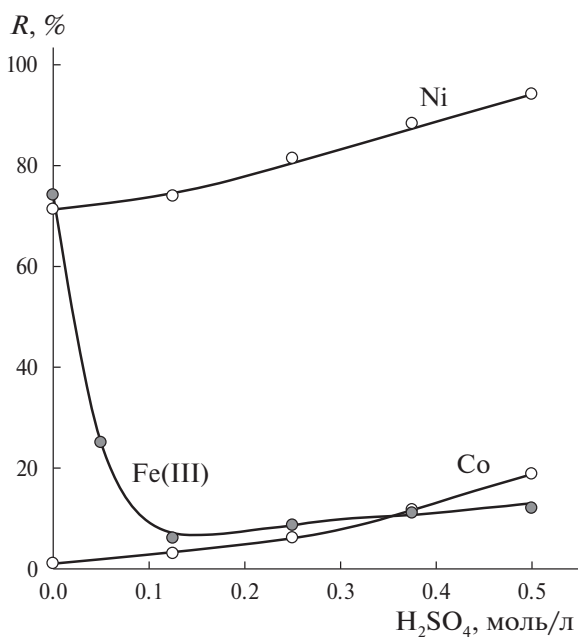


Рис. 3. Экстракция ионов металлов в присутствии 1,2,3-бензотриазола в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –неонол АФ 9-10–вода из сернокислых сред (0.005 моль/л ионов металлов, 0.1 моль/л 1,2,3-бензотриазола, $V_{\text{об}} = 20$ мл).

Степень извлечения никеля увеличивается с ростом кислотности, достигая 94% при содержании серной кислоты 0.5 моль/л. Максимальная степень извлечения железа составляет 70% и наблюдается при отсутствии серной кислоты в экстракционной системе, введение серной кислоты до концентрации 0.12 моль/л приводит к уменьшению степени извлечения железа(III) до 7%. Экстракция кобальта(II) возрастает во всем изученном интервале концентраций и достигает 20% при содержании серной кислоты 0.5 моль/л. Наиболее вероятно, что экстракция изученных ионов металлов осуществляется в виде их комплексных соединений с 1,2,3-бензотриазолом, при этом неонол АФ 9-10 выступает в роли фазообразователя, не участвуя в процессе экстракции. Наблюдаемые различия в зависимостях степени извлечения ионов металлов от кислотности обусловлены различной устойчивостью образующихся комплексных соединений. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности экстракционного отделения никеля от кобальта и железа(III) в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода в присутствии 1,2,3-бензотриазола ($\beta_{\text{Ni/Co(II)}} = 70.2$; $\beta_{\text{Ni/Fe(III)}} = 12.3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования фазовых равновесий предложена новая экстракционная система на основе неионного ПАВ неонол АФ 9-10 и сульфата аммония в качестве высаливателя. Исследование распределения ионов металлов в присутствии ацетилацетона и 1,2,3-бензотриазола в предложенной системе позволило предположить, что извлечение изученных ионов металлов происходит по координационному механизму в виде комплексных соединений указанных реагентов с катионами металлов. При этом на их распределение существенное влияние оказывает как устойчивость экстрагируемого соединения, так и кислотность раствора. Степень извлечения при введении серной кислоты в большинстве случаев падает из-за протонирования реагента и последующего разрушения экстрагируемого комплексного соединения. Важно отметить, что различия в устойчивости образующихся комплексных соединений и их экстрагируемости создают условия для разделения ионов металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anzum R., Alawamleh K., Bokov D.O. et al. // Food Sci. Tech. 2022. V. 42. P. e80721.
<https://doi.org/10.1590/fst.80721>
2. Mandal S., Lahiri S. // Microchem. J. 2022. V. 175. № 107150.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107150>
3. Neves H.P., Ferreira G.M., Ferreira G.M. et al. // Sep. Purif. Tech. 2022. V. 282. P. 120064.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>
4. Kojro G., Wroczynski P. // J. Chromatogr. Sci. 2020. V. 58. № 2. P. 151.
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz064>
5. Madej K. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2009. V. 28. № 4. P. 436.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.02.002>
6. Gniazdowska E., Korytowska N., Kłodka G. et al. // Pharmaceuticals. 2020. V. 13. № 12. P. 458.
<https://doi.org/10.3390/ph13120458>
7. Liu W., Xie M., Hao X. et al. // Microchem. J. 2021. V. 164. P. 105963.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>
8. Ghaderi E., Amiri A.A. // J. Iran. Chem. Soc. 2021. V. 18. P. 1373.
<https://doi.org/10.1007/s13738-020-02121-8>
9. Zhong S., Tan S.N., Ge L. et al. // Talanta. 2011. V. 85. № 1. P. 488.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.009>
10. Xie M., Hao X., Jiang X. et al. // J. Sep. Sci. 2021. V. 44. № 12. P. 2457.
<https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>
11. Zheng H., Hong J., Luo X. et al. // Microchem. J. 2019. V. 145. P. 806.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.057>
12. Mahmoud-Nezhad S., Taheri A. // Appl. Nanosci. 2023. V. 13. P. 4613.
<https://doi.org/10.1007/s13204-023-02759-9>
13. Hamta A., Dehghani M.R. // J. Mol. Liq. 2017. V. 231. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.084>
14. Da Rocha Patrício P., Mesquita M.C., da Silva L.H.M et al. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 193. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062>
15. Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1200.
16. Temel N.K., Gürkan R. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. P. 1174.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819120128>
17. Khudhair A.F., Hassan M.K., Alesaryet H.F. et al. // Indones. J. Chem. 2019. V. 19. № 3. P. 638.
<https://doi.org/10.22146/ijc.35681>
18. Abou El-Reash Y.G., Tantawy H.A., Abdel-Latif E. et al. // Microchem. J. 2020. V. 158. P. 105280.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105280>
19. Liang H., Chen Q., Xu C. et al. // Sep. Purif. Tech. 2019. V. 210. P. 835.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.071>
20. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. №9. С. 1608.
21. Станкова А.В., Елохов А.М., Леснов А.Е. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 328.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0130>
22. Станкова А.В., Елохов А.М. // Вестник Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 9. № 1. С. 50.
23. Шильковская Д.О., Денисова С.А., Елохов А.М. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 14. С. 30.
24. Nezhadali A., Sadeghi A., Roigar M. // Arabian J. Chem. 2015. V. 8. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.02.002>
25. Takeshita Y., Sato Y., Nishi S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 12. P. 4496.
<https://doi.org/10.1021/ie0001801>
26. Денисова С.А., Леснов А.Е., Бочарова Е.А. и др. // Вестник Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2014. № 3. С. 86.
27. Mendes I.A., Turel Z.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1985. V. 96. № 4. P. 343.
<https://doi.org/10.1007/bf02163034>
28. Kapadia J., Turel Z.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1987. V. 118. № 1. P. 15.
<https://doi.org/10.1007/bf02165650>
29. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 38.
30. Ulloa G.R., Coutens C., Sánchez M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 47. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.021>
31. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.П. Метод сечений. Применение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 121 с.
32. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. Вайнштейн Ю.И. М.: Химия, 1970. 360 с.

METAL IONS EXTRACTION IN THE AMMONIUM SULFATE–OXYETHYLATED NONYLPHENOL (NEONOL AF 9-10)–WATER SYSTEM IN THE PRESENCE OF ORGANIC COMPLEXING AGENTS

D. O. Shilykovskaya^{a,b}, D. Yu. Kuimova^a, A. M. Elokhov^{a,*}

^aPerm State University, Perm, 614990 Russia

^bInstitute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Using isothermal titration method and isothermal method of sections, phase equilibria in the ammonium sulfate–oxyethylated nonylphenol (neonol AF 9-10)–water at 25°C system were studied. Optimal extraction parameters (ratio neonol AF 9–10 : ammonium sulfate = 1 : 3, mass fraction of water 75.0 wt.%) were determined and the patterns of distribution of iron(III), copper(II), aluminum and indium ions in the system ammonium sulfate–oxyethylated nonylphenol (neonol AF 9-10)–water in the presence of acetylacetone and 1,2,3-benzotriazole were established. Conditions for the quantitative extraction of aluminum and copper(II) from ammonia media have been found. The conditions for the separation of copper(II) and iron(III) from zinc, cobalt(II) and indium in a neutral environment, as well as copper(II) from zinc and cobalt(II) at a content of 0.05–0.06 mol/l ammonia in the presence of acetylacetone were determined; nickel from cobalt(II) and iron(III) at a content of 0.1–0.5 mol/l sulfuric acid in the presence of 1,2,3-benzotriazole.

Keywords: nonionic surfactants, ethoxylated nonylphenols, liquid-liquid extraction, acetylacetone, 1,2,3-benzotriazole