

Секция ЭКСТРАКЦИЯ

ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) БИСАЦИЛИРОВАННЫМ ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Бондарева С.О.

*Институт органической химии УНЦ РАН, просп. Октября 71, 450054, г.Уфа,
Российская Федерация*

EXTRACTION OF RHODIUM(III) FROM HYDROCHLORIC SOLUTIONS BY BIS-ACYLATED TRIETHYLENETETRAMINE

Afzaletdinova N.G., Murinov Yu. I., Bondareva S. O.

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences
71 prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation*

Rhodium(III) extraction from hydrochloric solutions using bis-acylated triethylenetetramine has been studied. Optimal conditions for rhodium(III) recovery have been determined. It was found that, at a contact time to 5 min, the extraction occurred by an ion-association mechanism. At a contact time longer than 5 min, rhodium(III) was extracted by a mixed mechanism with the insertion of an extractant into the inner coordination sphere of the rhodium(III) ion. The composition of the extracted compound was determined using electronic, IR spectroscopy and functional analysis, and the structure of this compound was proposed.

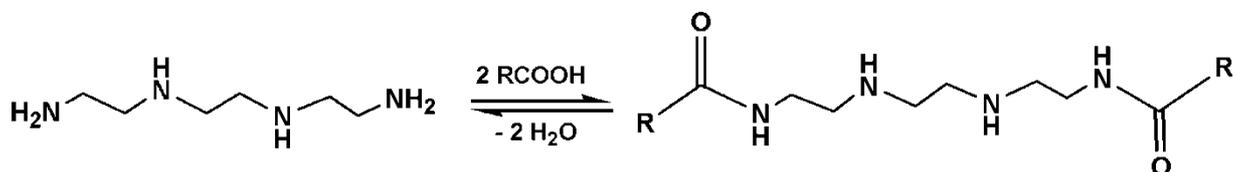
В литературе имеется ряд работ посвященных экстракции родия (III) азотсодержащими экстрагентами [1-7]. В работах [1,2] показана возможность селективной экстракции хлорокомплексов родия(III) из водных хлоридных растворов с применением N-н-октиламина. Авторы [3] применяли триоктиламин для экстракционного отделения Pt(IV) от Rh(III) из солянокислых растворов. При применении в качестве экстрагента Kelex 100 (7-(4-этил-1-метил-8-гидроксихинолин) авторы предварительно обрабатывали растворы родия(III) растворами SnCl₂ при нагревании в соотношении Rh: SnCl₂ от 1: 3 до 1:12 [4, 5]. В работе [6] показано, что родий(III) из 1-2 моль/л растворов HCl раствором N-гексил-бис-(N-метил)-N-н-октилметиламидамина в н-децил-2-этил-гексаноле (C=0.5 моль/л) извлекается за 30 мин на 80%. В работе [7] показано, что в присутствии 10 кратного избытка SnCl₂ по отношению к родию(III) из 5 моль/л раствора HCl раствором N,N'-диметил-N,N'-дифенил-тетрадецилмалонамида в 1,2 - дихлорэтане (Cэ=0.1 моль/л) извлекается на 95%, реэкстракция родия(III) и SnCl₂ из органической фазы на 98% осуществляется 5 моль/л КОН.

Таким образом, исходя из анализа литературных данных, эффективность экстракции родия и возможность отделения его от других металлов платиновой группы (МПГ) достигается при соблюдении довольно жестких условий (наличие высокой концентрации соляной кислоты, экстрагента, лабилизатора SnCl₂).

Данная работа посвящена изучению экстракционной способности бисацилированного триэтиленetetрамина по отношению к родию (III) из солянокислых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали предварительно перегнанный триэтиленetetрамин (117 °С/ 2 мм Hg) и фракцию α,α'-разветвленных синтетических карбоновых кислот C₁₀-C₁₄ без предварительной очистки (ПО «Каустик» г. Стерлитамака). Реагент получали по следующей схеме:



Для идентификации реагента использовали интенсивные I и II амидные полосы в ИК спектре: $1628 -\nu(\text{C}=\text{O})$; $1516 -\delta(\text{NH})$ и слабopольные сигналы sp^2 -гибридизованных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C , отвечающих амидным группам: 177-179 м.д. – группа сигналов ($-\text{NHC}=\text{O}$). М.м.= 510. В качестве разбавителя при изучении экстракционных свойств данного соединения был использован толуол в смеси с октанолом (15% по объему). Соль $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ синтезировали по методике [8]. Растворы соли готовили по навеске в 2 моль/л растворе соляной кислоты. В работе применяли свежеприготовленные растворы пентахлороаквородата калия. Концентрацию родия(III) определяли спектрофотометрически с хлоридом олова по методике [9], ионов водорода – титрованием 0.05 моль/л раствором КОН по смешанному индикатору, а хлорид-ионов - титрованием по методу Фольгарда. Экстракцию проводили при комнатной температуре ($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) при соотношении водной и органической фаз 1:1. Перемешивание фаз осуществляли на магнитной мешалке типа R-3. Разделение фаз было четким и происходило в течение 1-2 минут после завершения их контакта. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре М-40 с применением стеклянных кювет, в области $30000-11000 \text{ см}^{-1}$. ИК спектры экстрагента и экстрактов записывали на приборе Specord M 80 в области $4000-200 \text{ см}^{-1}$ в тонкой пленке, в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ использовали диски KRS-5, а в области $400-200 \text{ см}^{-1}$ – диски из полиэтилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведена зависимость $D_{\text{Rh(III)}}$ от времени контакта фаз при $C_{\text{HCl}}=0.4$ и 2.0 моль/л. На рисунке имеется одно плато для $D_{\text{Rh(III)}}$ от времени контакта фаз при 30 мин ($C_{\text{HCl}}=2$ моль/л) и 60 мин ($C_{\text{HCl}}=0.4$ моль/л).

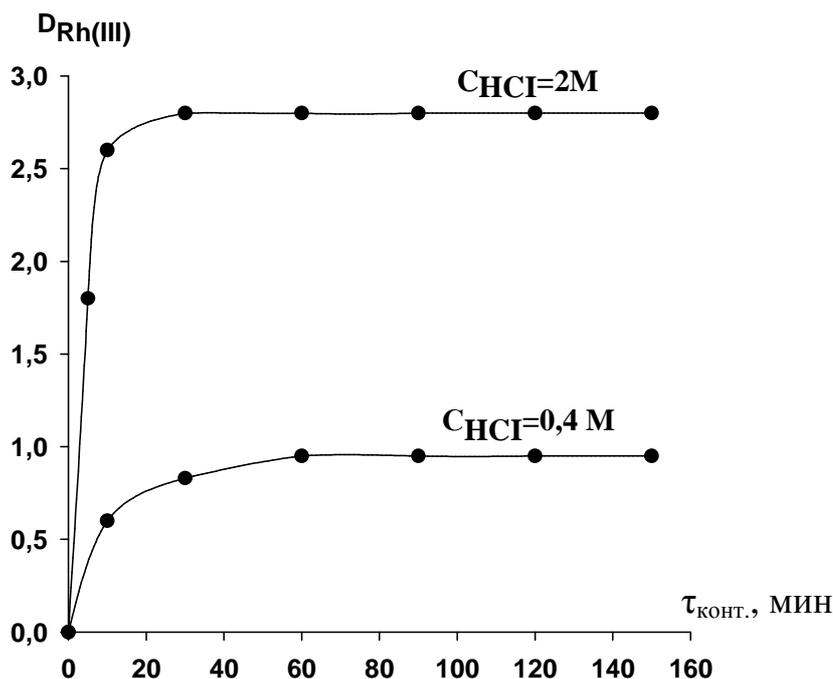
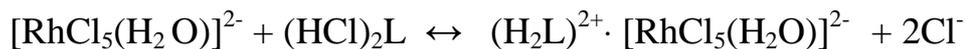


Рис.1 Влияние времени контакта фаз на извлечение Rh(III).
 $C_{\text{э}}=0.023$ моль/л,
 $C_{\text{Rh(III)}}=0.002$ моль/л

Нами было предположено, что при времени контакта фаз до 5 мин экстракция родия(III) из 2 моль/л раствора HCl протекает по ионообменному механизму:



Экстракционное равновесие при извлечении Rh(III) из менее кислого раствора (0.4 моль/л HCl) устанавливается при времени контакта фаз 60 минут, что вероятно, связано с содержанием других форм ацидокомплексов родия(III) в этих растворах [10]. Следует также отметить, что $D_{\text{Rh(III)}}$ значительно ниже, чем при извлечении его из 2 моль/л HCl. Для подтверждения данного предположения нами были зарегистрированы ЭСП экстрактов в толуоле (2 моль/л HCl) при разном времени контакта фаз (рис.2). Следует отметить, что при сравнении ЭСП исходного раствора родия(III) в растворе при $C_{\text{HCl}}=2$ моль/л (кривая 1) со спектром поглощения экстракта (кривая 2, $\tau_{\text{конт.}}=5$ мин) изменений практически не наблюдается, что подтверждает наше предположение о первоначальном извлечении родия(III) в форме ионного ассоциата состава $(\text{H}_2\text{L})^{2+} \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (табл.1).

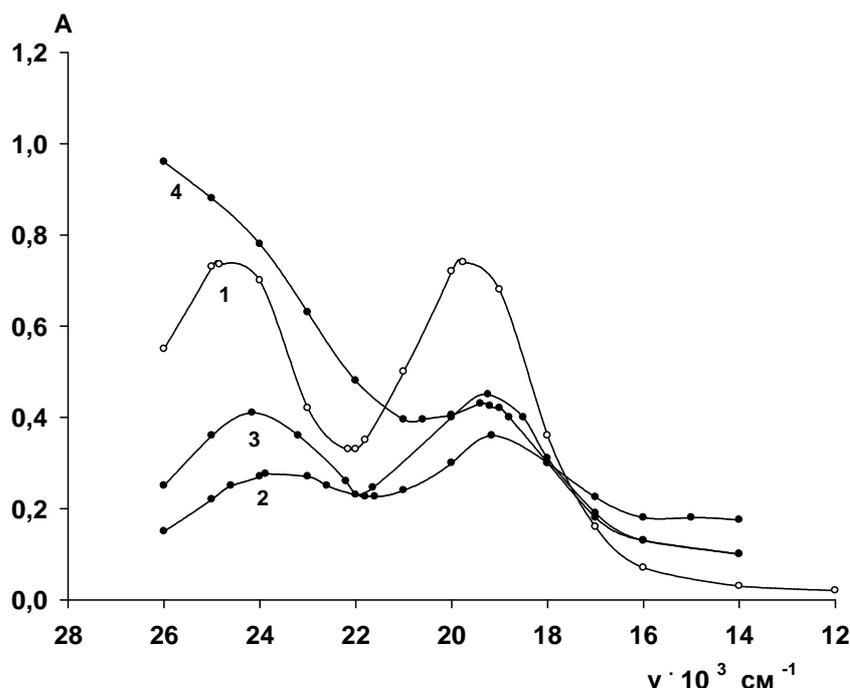


Рис.2 ЭСП:
 1- исходного раствора родия в 2 моль/л HCl;
 2- экстракта при $\tau_{\text{конт.}}=5$ мин; 3- экстракта при $\tau_{\text{конт.}}=30$ мин;
 3- экстракта при $\tau_{\text{конт.}}=2$ ч (раствором сравнения служил раствор экстрагента)

С увеличением времени контакта фаз свыше 5 минут в ЭСП экстрактов начинаются постепенные изменения. Для выбора оптимальных условий извлечения родия(III) реагентом была изучена зависимость экстракции данного металла от концентрации соляной кислоты в водной фазе (рис.3). Из полученных результатов видно, что с ростом концентрации соляной кислоты экстракция металла возрастает. Максимальное извлечение родия(III) приходится на 2 моль/л соляной кислоты.

Таблица 1

Характеристика электронных спектров поглощения хлорокомплексов родия(III) и экстрактов с бисацилированным триэтилентетраамином

Условия	Комплекс	ν , см^{-1}	ν_1/ν_2
2 М HCl	$[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	24680(0.842) 19560(0.870)	0.97
1 мин	$(\text{HL})_2^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $\Delta = 120 \quad \Delta = 400$	24560(0.218) 19160(0.177)	1.23
5 мин	$(\text{HL})_2^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $\Delta = 200 \quad \Delta = 440$	24480(0.276) 19120(0.212)	1.20
10 мин	$\{(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-\}$ $\Delta = 360 \quad \Delta = 480$	24320(0.258) 19080(0.212)	1.21
15 мин	$\{(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-\}$ $\Delta = 720 \quad \Delta = 360$	23960 (0.114) 19200 (0.111)	1.02
30 мин	$(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 660 \quad \Delta = 280$	24000(0.23) 19280 (0.23)	1.00
60 мин	$(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 1080 \quad \Delta = 760$	23960 (0.15) 19080(0.14)	1.07
2 ч	$(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 320$	24960 пл 19240 ср	
3.5 ч	$(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 240$	25000пл 19320	

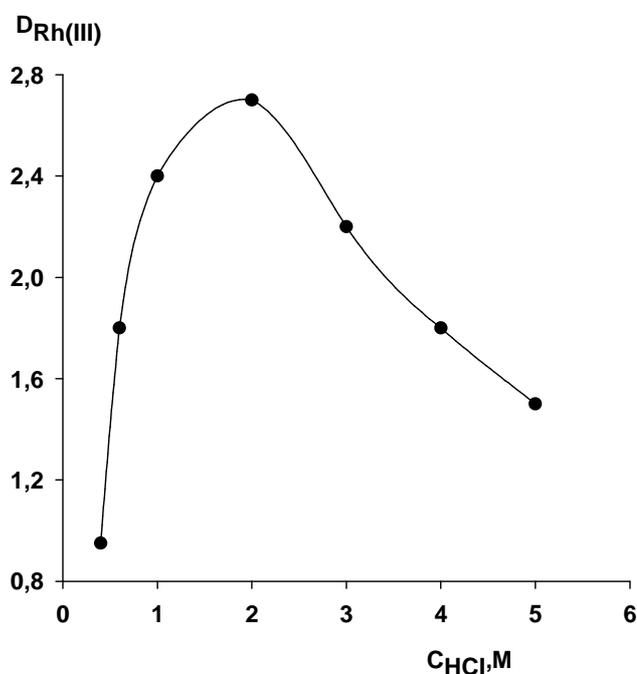


Рис. 3. Влияние концентрации соляной кислоты на $D_{\text{Rh(III)}}$. $C_{\text{экст.}} = 0.023$ моль/л. $C_{\text{Rh(III)}} = 0.002$ моль/л, ($\tau = 30$ мин)

Влияние концентрации хлорид-ионов на извлечение родия (III) из 2.0 моль/л солянокислых растворов представлено на рис. 4. С ростом концентрации хлорида натрия коэффициент распределения родия (III) уменьшается. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Rh(III)}} - f(\lg [\text{Cl}^-])$ равен 1. Это указывает на

замещение одного из ионов Cl^- во внутренней координационной сфере ацидокомплекса родия(III) на молекулу экстрагента.

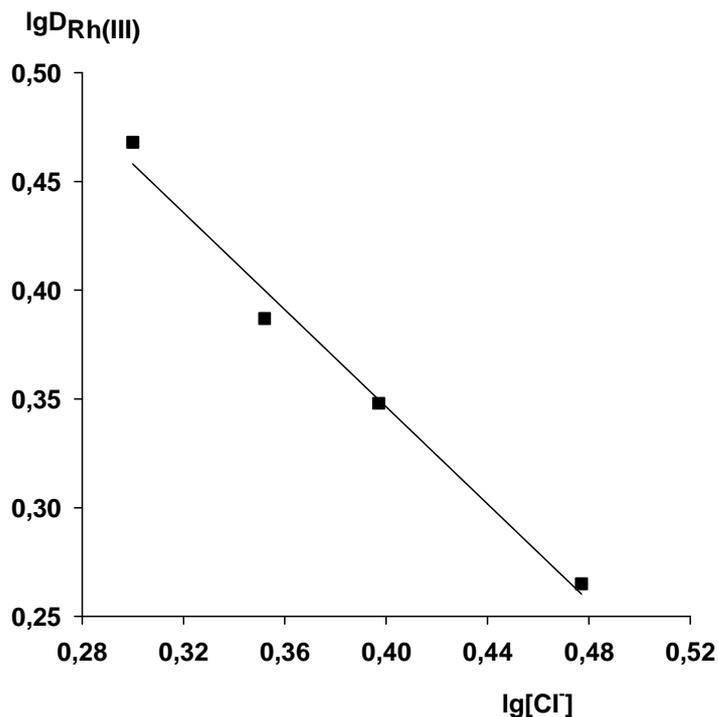


Рис. 4. Влияние концентрации хлорид ионов на на извлечение родия(III) из 2 моль/л раствора соляной кислоты. $C_{\text{Rh(III)}} = 0.002$ моль/л, $C_{\text{Э}} = 0.023$ моль/л

Из рассмотрения зависимости $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$ ($I=2$ ($\text{NaCl} + \text{HCl}$)), C_{HCl} изменяли от 1,0 до 2,0 М) следует, что с увеличением концентрации ионов водорода коэффициент распределения родия(III) возрастает, что подтверждает извлечение металла в форме металлокомплексной кислоты (рис.5).

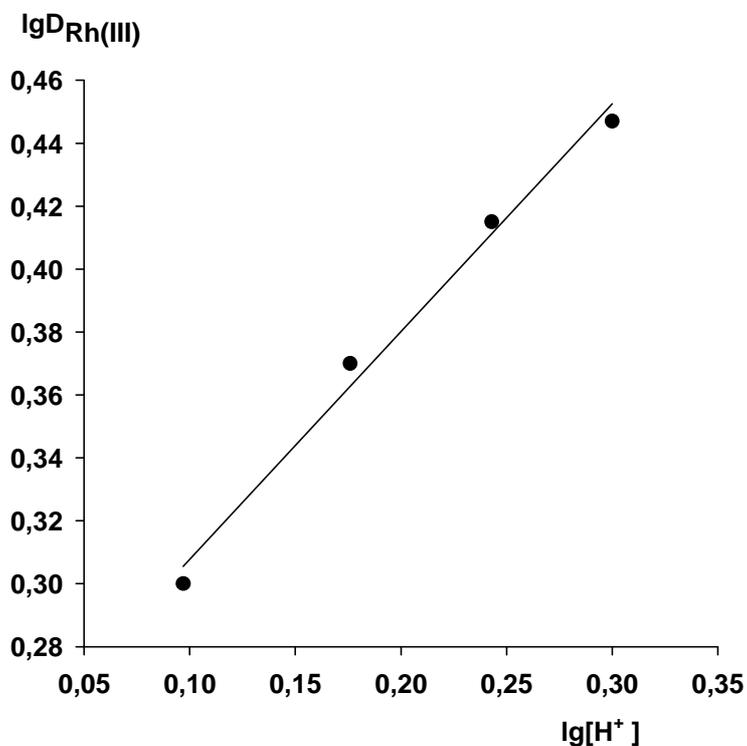


Рис.5. Влияние концентрации ионов водорода на $D_{\text{Rh(III)}}$. $I=2$. $C_{\text{Э}} = 0.023$ М. $C_{\text{Rh(III)}} = 0.002$ М

Были получены изотермы экстракции родия (III) из 2 моль/л HCl . Методом сдвига равновесия оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 2, то есть на один ион родия (III) приходится две молекулы экстрагента. Анализ

экстрактов на содержание ионов водорода и хлорид ионов также подтвердил предполагаемый нами состав экстрагируемого комплекса.

На основании экспериментальных данных нами было показано, что первоначально родий (III) при экстракции из 2 моль/л раствора HCl извлекается в форме ионного ассоциата. С ростом времени контакта фаз свыше 5 минут экстракция осуществляется по смешанному типу с образованием экстрагируемого комплекса предполагаемого состава: $[L \cdot H]^+ \cdot [RhCl_4(H_2O)L]^-$.

Изучение влияния температуры на экстракцию Rh(III) при $\tau_{\text{конт.}}=30$ мин бисацилированным триэтиленetetраамином показало, что с ростом температуры экстракционная способность экстрагента уменьшается незначительно. Из графической зависимости $\lg D=f(1/T)$ вычислено значение энтальпии экстракции ΔH , равное 4.52 ккал / моль.

Так как в состав молекулы экстрагента входят 2 донорных атома кислорода и 4 донорных атома азота, два из которых аминные и два амидные, необходимо было установить, по какому из донорных атомов экстрагента осуществляется связь между молекулой экстрагента и ионом родия(III) при ее внедрении во внутреннюю координационную сферу иона родия.

Для подтверждения строения экстрагируемого комплекса были зарегистрированы ИК-спектры. Полосы валентных и деформационных колебаний амидной группы в экстрагируемом комплексе не претерпевают изменений, что также подтверждает наше предположение о не вовлечении в координацию атомов амидного азота.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных было установлено, что первоначально ($\tau_{\text{конт.}}=5$ мин) родий(III) извлекается по ионассоциативному механизму с извлечением ионного ассоциата состава $(HL)_2^+ \cdot [RhCl_5(H_2O)]^{2-}$. При времени контакта фаз выше 5 мин происходит постепенное внедрение экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона металла с образованием ЭДА связи по атомам аминного азота в комплексе состава $(H \cdot L)^+ \cdot [RhCl_4(H_2O)L]^-$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ-5 РАН.

Список литературы

1. Levitin G., Schmuckler G. "Solvent extraction of rhodium chloride from aqueous solutions and its separation from palladium and platinum" // *Reactive and functional polymers*. 2003. V. 54. P. 149-154.
2. Sanjay S. Kolekar, Mansing A. Anuse. "Solvent extraction separation of rhodium(III) with N-n-octylamine as an extractant" // *Talanta*. 2002. V. 58. Iss. 4. P. 761-771.
3. Jaree A., Khunphkdee N. "Separation of Concentrated Platinum(IV) and Rhodium(III) in acidic Chloride Solution via Liquid-Liquid Extraction Using Tri-octylamine" // *J.Ind.Eng.Chem.* 2011. V.17. P. 243-247.
4. Benguerel E., Cote G., Demopoulos G., Bauer D." Characterization of extracted complexes in liquid-liquid extraction of rhodium with Kelex 100 in the presents of $SnCl_2$ " // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1995. V.62. № 4. P. 380 - 384.

5. Benguerel E., Demopoulos G. P., Formation and extraction of Rh-Sn-Cl complexes with an alkylated 8-hydroxyquinoline” // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1999. V.72. Iss.2 P. 183 -189.
6. Hirokazu Narita, Kazuko Morisaku and Mikiya Tanaka “The First Effective Extractant for trivalent Rhodium in hydrochloric Acid Solution” // Chem. Common., 2008. P. 5921-5923.
7. Malik P., Paiva A.P. “ Solvent extraction of rhodium from chloride media by N,N’ –dimetil-N,N’-difpheniltetradecylmalonamide”//Solvent extraction and ion exchange. 2008.V.26. Iss. 1. P. 28-40
8. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы // Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. С. 388.
9. Гинзбург С.И., Езерская Н.П., Прокофьева И.В., и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С.286.
10. Буслаева Т.М., Симанова С.А.»Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий» // Координационная химия.1999. Т. 25. № 3.Сс. 165-176.

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫМ 1.2.4-ТРИАЗОЛА

Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Байкова И.П.

*Институт органической химии УНЦ РАН,
просп. Октября 71, 450054, г.Уфа, Российская Федерация*

EXTRACTION OF CHLOROCOMPLEXES OF RHODIUM(III) FROM HYDROCHLORIC SOLUTION BY DERIVATIVE OF 1, 2, 4 – TRIAZOLE

Afzaletdinova N.G., Murinov Yu. I., Baikova I.P.

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences 71 prosp.
Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation*

Rhodium(III) extraction from hydrochloric solutions using derivative of 1.2.4-triazole has been studied. Optimal conditions for rhodium(III) recovery have been determined. It was found that, at a contact time to 1 min, the extraction occurred by an ion-association mechanism. At a contact time longer than 1 min, rhodium(III) was extracted by a mixed mechanism with the insertion of an extractant into the inner coordination sphere of the rhodium(III) ion. The composition of the extracted compound was determined using electronic, ^{13}C NMR, and IR spectroscopy and elemental analysis, and the structure of this compound was proposed.

В связи с высокой востребованностью родия в разных отраслях промышленности, постоянно проводится поиск эффективных и селективных экстрагентов для извлечения его из солянокислых растворов. Ранее нами [1-2] была изучена экстракция рутения(III) и иридия(IV) из солянокислых растворов производным 1.2.4-триазола. Синтез комплексных соединений с производными 1.2,4 -триазола с благородными металлами и их характеристики описаны в работе [3]. В литературе практически отсутствуют работы по экстракции родия(III) производными триазола, замещенными в положении 1. Настоящая работа посвящена исследованию экстракции ацидокомплексов родия(III) одним из производных триазола - пропиканазолом (1-2-(2,4-дихлорфенилпропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1Н - 1,2,4-триазол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропиканазол содержал не менее 99,8% основного вещества (М.м = 341.9). Растворы реагента готовили по его навеске [1,4]. Концентрацию соляной кислоты в экстрактах с соляной кислотой и с родием(III) оттитровывали 0.05 моль/л раствором КОН (индикатор метилоранж), а хлорид-ионов - 0.02 моль/л раствором AgNO_3 в среде ацетон-вода при их соотношении 1:1. В работе применяли соль $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, синтезированную по методике [5]. Родий(III) определяли спектрофотометрически с хлоридом олова [6]. Экстракцию ацидокомплексов родия(III) проводили из свежеприготовленных растворов родия (III) при комнатной температуре ($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) при соотношении водной и органической фаз 1:1. Перемешивание фаз осуществляли на магнитной мешалке типа R-3. Разделение фаз было четким и происходило в течение 1-2 минут после завершения их контакта. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре М-40 с применением стеклянных кювет, в области $30000-11000\text{ см}^{-1}$. Электропроводность экстрактов измеряли в ацетоне на кондуктометре типа ОК 102/1 фирмы "Radelkis".

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C экстрактов сняты на спектрометре Bruker AM-300 (300 МГц). В качестве растворителя использовали CDCl_3 . ИК спектры экстрагента и экстрактов сняты на приборе Specord M 80 в области $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$ в тонкой пленке. При снятии спектров в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ использовали диски KRS-5, а в области $400 - 200 \text{ см}^{-1}$ – диски из полиэтилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционное равновесие при извлечении ацидокомплексов родия(III) из 4 моль/л HCl раствором пропиканазола в толуоле устанавливается в течение 5 часов (рис. 1). При изучении извлечения родия(III) из «состаренных» растворов, то есть выдержанных в течение двух месяцев в 4 моль/л HCl коэффициенты распределения оказались незначительными, что вероятно, связано с накоплением в растворе трудно извлекаемых форм [7]. В работе применяли свежеприготовленные растворы родия(III).

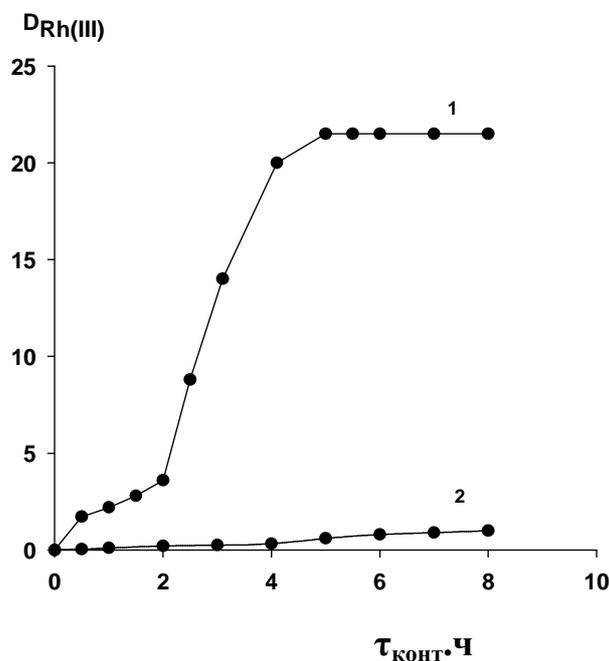
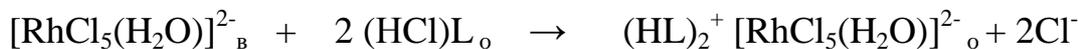


Рис.1. Влияние времени контакта фаз на $D_{\text{Rh(III)}}$. 1- экстракция Rh(III) из свежеприготовленного раствора; 2 – из раствора, выдержанного в течение двух месяцев. $C_{\Sigma} = 0.01$ моль/л.
 $C_{\text{Rh(III)}} = 0.005$ моль/л

Были записаны электронные спектры поглощения экстрактов с родием(III) относительно раствора экстрагента в смеси толуол + 15% октанола. ($C_{\text{HCl}} = 4.0$ моль/л $\tau_{\text{конт.}} = 1$ мин). Из литературных данных известно, что в исследуемом интервале концентраций соляной кислоты (2 - 6 моль HCl) родий(III) преимущественно находится в виде смеси двух ацидокомплексов состава: $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [7]. Следует отметить, что при сравнении ЭСП водной фазы со спектром поглощения экстракта (рис.2, табл.1) при $\tau_{\text{конт.}} = 1$ мин, отмечается идентичность спектров поглощения, что подтверждает наше предположение о преимущественном извлечении ацидокомплекса родия (III) первоначально в форме хлорокомплекса состава $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ по ионообменной реакции:



С ростом времени контакта фаз до 2 мин. в ЭСП наблюдаются постепенные изменения. Наряду с полосами поглощения при 24440 и 19400 см^{-1} появляется и слабая полоса поглощения с максимумом при 26000 см^{-1} , причем

соотношение значений оптических плотностей для полос поглощения, характерных для ацидокомплекса состава $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ в экстрагируемом комплексе равно 0.88, а для свободного аниона - 0.98, что подтверждает наше предположение о преимущественном извлечении ацидокомплекса родия(III) в форме $(\text{HL})_2^+ [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

С дальнейшим ростом времени контакта фаз полоса поглощения с максимумом при 19440 см^{-1} практически исчезает, и появляются полосы поглощения при 21480 и 26440 см^{-1} . При $\tau_{\text{конт.}} = 5$ час наблюдается достижение экстракционного равновесия для извлечения, вероятно, комплекса состава $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$, что подтверждается наличием плато на кривой зависимости $D_{\text{Rh(III)}}$ от $\tau_{\text{конт.}}$ (рис. 1).

Рост времени контакта фаз свыше 5 ч приводит, вероятно, к дальнейшему внедрению экстрагента во внутреннюю координационную сферу ацидокомплекса родия(III), с образованием экстрагируемых комплексов возможного состава $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4\text{L}_2]^-$ ($\tau_{\text{конт.}}=10$ ч) и $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ ($\tau_{\text{конт.}}=15$ ч)(рис.3,табл.1)

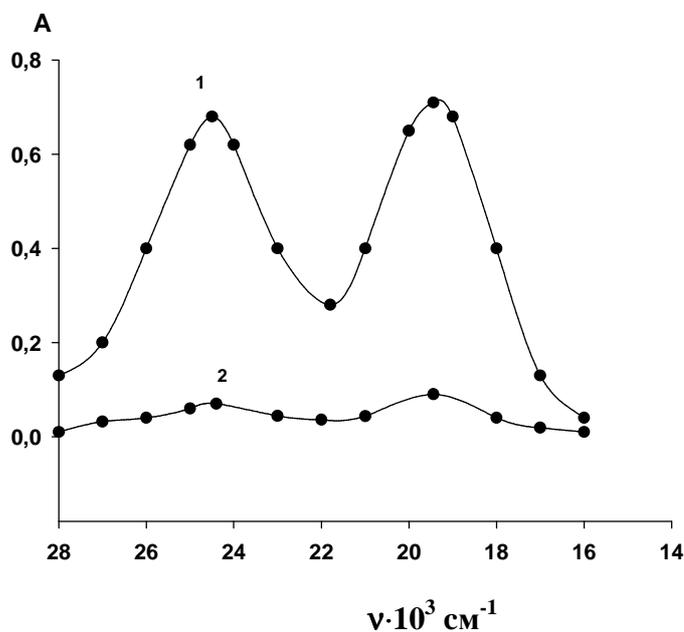


Рис.2. ЭСП: 1- исходного раствора родия в 4 моль/л HCl. 2- экстракта, выделенного при $\tau_{\text{конт.}} = 1$ мин. $C_{\text{Э}}=0.1$ моль/л, $C_{\text{Rh(III)}} = 0.001$ моль/л

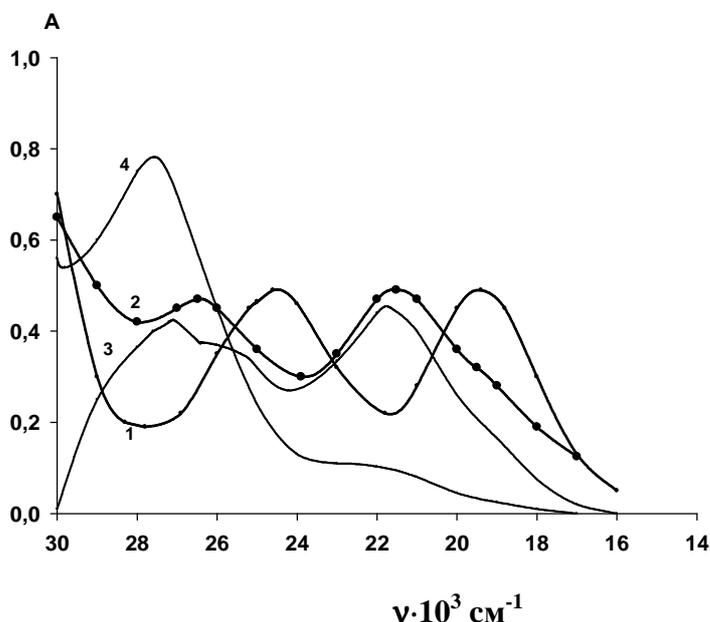


Рис.3.ЭСП: 1-исходного раствора родия(III) в 4 моль/л HCl; 2-экстракта родия(III) производным 1.2.4- триазола при $\tau_{\text{конт.}}= 5$ ч; 3- при $\tau_{\text{конт.}} = 10$ ч; 4- при $\tau_{\text{конт.}} = 15$ ч. $C_{\text{Э}}=0.1$ моль/л

Все последующие опыты по изучению механизма реакции экстракции проводили при $\tau_{\text{конт.}} = 5$ час и $C_{\text{HCl}} = 4$ моль/л. Для выбора оптимальных условий извлечения ацидокомплекса родия (III) реагентом была изучена зависимость экстракции от концентрации соляной кислоты в водной фазе при $\tau_{\text{конт.}} = 5$ ч. (Рис.4). Как видно из полученных данных, максимум извлечения родия (III) приходится на 4 моль/л HCl. Следует отметить, что высокозарядные ацидокомплексы родия(III) состава $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ плохо извлекаются анионообменными экстрагентами. Рост извлечения родия(III) с ростом концентрации кислоты до 4 моль/л можно объяснить преобладанием в растворах ацидокомплексов родия (III) состава $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [7]. Повышение концентрации соляной кислоты свыше 4 моль/л приводит к снижению экстракции родия(III), что можно объяснить, как преобладанием в растворе хуже экстрагируемых ацидокомплексов родия(III) состава $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, а также и соэкстракцией соляной кислоты экстрагентом.

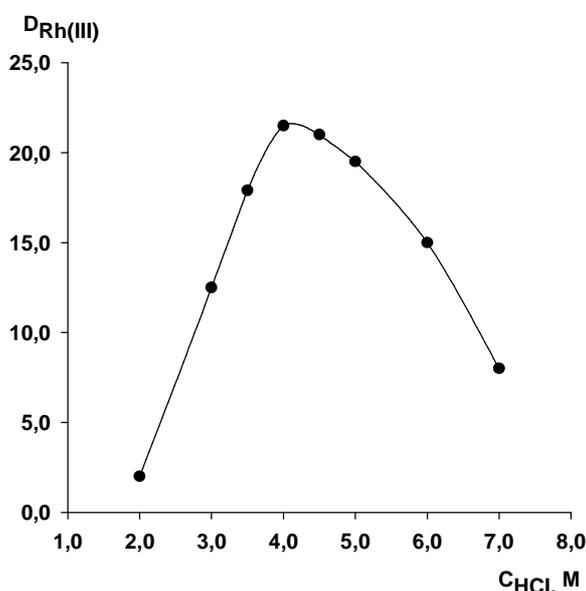


Рис.4. Влияние концентрации соляной кислоты на $D_{\text{Rh(III)}}$. $C_{\text{Rh(III)}} = 0.005$ моль/л. $C_{\text{Э}} = 0.10$ моль/л, $\tau_{\text{конт.}} = 5.0$ ч

Влияние концентрации хлорид-ионов на извлечение родия (III) из 4 моль/л солянокислых при $\tau_{\text{конт.}} = 5$ ч показало, что с ростом их концентрации коэффициент распределения родия(III) уменьшается. Из наклона прямой $\lg D = f(\text{pCl})$ следует, что в процессе экстракции происходит замещение одного из ионов хлора из внутренней координационной сферы хлорокомплекса родия(III) на молекулу экстрагента. Для установления механизма экстракции родия (III) экстрагентом была снята зависимость коэффициента распределения $D_{\text{Rh(III)}}$ от концентрации ионов водорода (ионная сила раствора $I=4$, $\text{NaCl} + \text{HCl}$, C_{HCl} изменяли от 4.0 до 3.0 моль $\tau_{\text{конт.}} = 5$ ч). Из зависимости $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$ следует, что с увеличением концентрации ионов водорода коэффициент распределения родия(III) возрастает ($\text{tg } \alpha = 1$). Экспериментальные результаты подтверждают извлечение металла в форме металлокомплексной кислоты. Были сняты изотермы экстракции родия (III) из 4 моль/л HCl при $\tau_{\text{конт.}} = 5$ ч. Методом сдвига равновесия, было оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 2. На основании совокупности полученных экспериментальных данных нами было предложено следующее уравнение экстракционного равновесия при $\tau_{\text{конт.}} = 5$ ч:



Кондуктометрическое измерение электропроводности органических фаз по изотермам экстракции в ацетоне показали, что они являются электролитами ($\lambda \sim 100 - 115 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), то есть извлекаемая форма соединения является электролитом типа 1:1. Анализ органической фазы с родием(III) ($\tau_{\text{конт.}} = 5 \text{ ч}$) на содержание H^+ , Cl^- и Rh(III) показал на их соответствие предложенному нами извлекаемому составу: $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\{[\text{H}^+] = 0.023$, $[\text{Cl}^-] = 0.0176$ и $[\text{Rh(III)}] = 0.0044 \text{ моль/л}\}$.

Таблица 1
Характеристика электронных спектров поглощения хлорокомплексов родия(III) и экстрактов с пропиканазолом (растворитель толуол + 15% октанола)

Условия	Комплекс	ν , см^{-1}	$\nu_1 \setminus \nu_2$
4 М HCl	$[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	24600(0.473) 19440(0.485)	0.98
1 мин	$(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $\Delta_1=480, \Delta_2=360$	24120(0.1354) 19080(0.1415)	$\nu_1 \setminus \nu_2(24120) \setminus (19080) =$ 0.96
2 мин	Смесь форм (предположительного состава): $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta_1=1400, \Delta_2=(160), \Delta_3=40$	26000(0.05) 24440(0.053) 19400(0.06)	1. $\nu_1 \setminus \nu_2(26000) \setminus (24440)$ = 0.94 2. $\nu_1 \setminus \nu_2(26000) \setminus (19400)$ = 0.83 3. $\nu_1 \setminus \nu_2(24440) \setminus (19400)$ = 0.88
5 мин	$\text{trans}-(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 1920 \quad \Delta = 2000$	26520(0.1616) 21400(0.111) 19440 пл	$\nu_1 \setminus \nu_2(26520) \setminus (21400)$ = 1.45
15 мин	$\text{trans}-(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 1880 \quad \Delta = 2640$	26400(0.143) 21480(0.092) 19440 пл	$\nu_1 \setminus \nu_2(26400) \setminus (21480)$ = 1.55
30 мин	$\text{trans}-(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 1880 \quad \Delta = 2080$	26 400(0.152) 21400(0.129) 19440перегиб	$\nu_1 \setminus \nu_2(26400) \setminus (21400)$ = 1.48
2ч	$\text{trans}-(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 1880 \quad \Delta = 2080$	26 800(0.183) 21480(0.125) 19440перегиб	$\nu_1 \setminus \nu_2(26800) \setminus (21480)$ = 1.46
5ч	$\text{trans}-(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\Delta = 1880 \quad \Delta = 2080$	26 440(0.1313) 21480(0.126) 19440перегиб	$\nu_1 \setminus \nu_2(26440) \setminus (21440)$ = 1.04
10 ч	$\text{trans}-(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4\text{L}_2]^-$ $\Delta = 2480 \quad \Delta = 2160$	27080 (0.11) 26200 пл 21600(0.116)	$\nu_1 \setminus \nu_2(27080) \setminus (21600)$ = 0.94
15 ч	$\text{Mer} \cdot [\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ $\Delta = 2880 \quad \Delta = 2760$	27480(0.7652) 22200(0.10)	$\nu_1 \setminus \nu_2(27480) \setminus (22200)$ = 7.65
	$\text{Mer} \cdot [\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^*$	27027, 21231	
	$\text{trans} \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ $\text{cis} \cdot [\text{RhCl}_4(\text{PY})_2]^-$ [*]	26041, 20661 28735, 22320	
	$\text{mer} \cdot [\text{RhCl}_3(\text{PY})_3]$	27174, 23526	

*Gillard R. D., Wilkinson G. "Complexes of rhodium(III) with chlorine and pirdine"// J.Chem/Soc., 1964, V. 4, P. 1224-1228.

Изучение влияния температуры на экстракцию родия (III) производным триазола показало, что реакция экстракции является эндотермической. Из

графической зависимости $\lg D = f(1/T)$ вычислено значение теплового эффекта реакции экстракции, равное 5.31 ккал/моль (при $\tau_{\text{конт}}=1$ мин).

$$Q = 2.3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha = [4.575 \cdot (-1.16)] = -5.3 \text{ ккал/моль}$$

Значение теплового эффекта реакции экстракции было также вычислено при времени контакта фаз равном 5 ч:

$$Q = 2.3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha = [4.575 \cdot (-2.45)] = -11.4 \text{ ккал/моль}$$

Разница в значениях теплового эффекта реакции экстракции, вычисленных при разном времени контакта фаз, также подтверждает, что первоначально родий извлекается по реакции ионного обмена в виде двухзарядного аниона $(\text{HL})^+{}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Увеличение времени контакта фаз до 5 ч приводит к увеличению значения Q до 11.4 ккал/моль характерного для реакций замещения.

Следует отметить, что при $\tau_{\text{конт.}}=10$ ч в ЭСП экстракта полоса с максимумом поглощения при 26200 см^{-1} переходит в плечо и появляется новая полоса поглощения при 27080 см^{-1} наряду с полосой поглощения при 21600 см^{-1} . При времени контакта фаз 15ч в экстрагируемом комплексе полоса поглощения при 27480 см^{-1} усиливается в интенсивности, а при 22200 см^{-1} уменьшается, что также подтверждает наше предположение о дальнейшем внедрении экстрагента во внутреннюю координационную сферу ацидокомплекса родия(III). Нами предположено, что вероятно экстрагируемый комплекс, выделенный при $\tau_{\text{конт.}}=15$ ч может иметь следующий состав $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ и являться нейтральным (табл.1).

Анализ органической фазы с родием(III) ($\tau_{\text{конт.}} = 15$ ч) на содержание H^+ , Cl^- и Rh(III) показал следующее: $[\text{H}^+]=0.0$, $[\text{Cl}^-]=0.039$, $[\text{Rh(III)}]=0.0133$ и $\text{Cз}=0.04$ моль/л.

Спектры ЯМР ^1H экстрагируемых комплексов родия(III), выделенных при времени контакта фаз 1 мин; 1, 5 и 15 ч представлены в табл. 2. Из интерпретации изменений химических сдвигов сигналов протонов экстрагента и его экстрагируемых комплексов с HCl и с родием(III), также следует, что наибольшие изменения испытывают сигналы протонов метиновых групп в положениях 3 и 5 как для комплекса с родием(III), так и для комплекса экстрагента с соляной кислотой. Из рассмотрения полученных данных следует, что протонизация экстрагента осуществляется по атому азота триазолового кольца находящегося в положении 4. Следует отметить, что для комплекса состава $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$, выделенного при $\tau_{\text{конт.}}=5$ ч в положении 3, сигнал протона испытывает расщепление и проявляется при 8.68 и 9.96 м.д. Это подтверждает тот факт, что одна из молекул экстрагента входит в состав катиона $(\text{HL})^+$, а другая молекула экстрагента внедряется во внутреннюю координационную сферу иона родия(III) $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$, координируясь с ионом родия(III) посредством образования донорно-акцепторной связи по атому азота также в положении 4. Сигнал протонированного атома азота, в комплексе состава $(\text{HL})^+\text{Cl}^-$ в ЯМР ^1H спектре, проявляется при 9.43 м.д., а в экстрагируемых комплексах с родием(III) - при 9.64 и 9.70 и 10.01 м.д. (табл.2). В комплексе состава $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$, выделенного экстракционным способом при времени контакта 15 ч, значительные изменения химических сдвиг сигналов протонов наблюдаются в положениях 3 и 5 с одновременным их уширением. Однако, сигнала протонированного атома азота в области 10.0 м.д. не наблюдается, что также дополнительно

подтверждает внедрение молекул экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия(III).

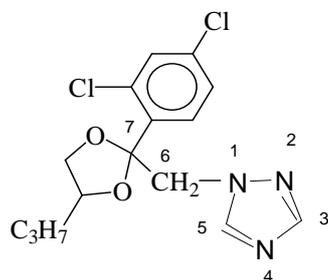
Были зарегистрированы также спектры ЯМР ^{13}C реагента и его комплексов с соляной кислотой и родием(III), выделенных из 4.0 моль/л HCl при времени контакта фаз равной 1 мин, 1 и 5 ч. При сравнении значений химических сдвигов сигналов атомов C ЯМР ^{13}C спектров экстрагируемых комплексов составов $(\text{HL})_2^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$, со спектром солянокислой соли экстрагента следует, что наибольшие изменения испытывают значения химических сдвигов сигналов атомов углерода в положениях 3 и 5. Сигнал атома углерода в положении 3 для комплекса состава $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$, испытывает расщепление и проявляется при 147.32 м.д. (характеризует катионную часть молекулы) и - 152.06 м.д. (подтверждает координацию экстрагента к иону родия(III) по координационному механизму).

В ИК-спектре реагента наблюдаются полосы поглощения характерные для скелетных колебаний триазолового кольца при 1587 см^{-1} (с.), 1558 см^{-1} (ср.) и 1506 см^{-1} (с.) [8]. При комплексообразовании как с HCl, так и с Rh(III) полоса поглощения при 1558 см^{-1} усиливается в интенсивности и приравняется к интенсивности полосы поглощения при 1587 см^{-1} . Полоса поглощения реагента при 1506 см^{-1} , характеризующая, скелетные колебания связи $\nu(\text{CN})$ в триазоловом кольце, при комплексообразовании с Rh(III) смещается до 1535 см^{-1} . В комплексе с преобладанием ионного ассоциата $(\text{HL})_2^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ интенсивность этой полосы поглощения низкая, а в смешанном комплексе - $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^{2-}$ интенсивность ее возрастает и проявляется в форме расщепленной полосы поглощения при 1535 см^{-1} . Наблюдаемое смещение полосы поглощения скелетных колебаний триазолового кольца с 1506 см^{-1} до 1535 см^{-1} также подтверждает о внедрении донорного атома азота в положение N(4) триазолового кольца во внутреннюю координационную сферу иона родия(III). Валентные колебания $\nu(\text{CH})$ триазолового кольца в реагенте проявляются при 3118 и 3069 см^{-1} в виде слабых полос поглощения. При комплексообразовании полоса поглощения при 3069 см^{-1} смещается в коротковолновую область спектра на 50 см^{-1} , усиливаясь в интенсивности. Внеплоскостные деформационные колебания $\delta(\text{CH})$ проявляемые в реагенте при 738 см^{-1} , при комплексообразовании смещаются до 754 см^{-1} , усиливаясь в интенсивности.

Таким образом, показано, что в исследованной экстракционной системе при времени контакта фаз в пределах 1 мин родий(III) извлекается в форме ионного ассоциата $(\text{HL})_2^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. С увеличением времени контакта фаз до 5 ч извлечение осуществляется по смешанному механизму, с одновременным внедрением молекулы экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона металла. Увеличение $\tau_{\text{конт.}}$ до 10 и 15 ч приводит к дальнейшему внедрению экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия(III).

Таблица 2

Химические сдвиги сигналов протонов δ (м.д.) в спектрах ЯМР ^1H производного триазола (1-2-(2,4-дихлорфенил)-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил- ^1H -1,2,4-триазол) и его комплексов с HCl и с родием(III) (растворитель-дейтерохлороформ)



Атомы Н	L	HCl	$(\text{HL})_2^+$ $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (1 мин)	$\tau_{\text{конт}}=1\text{ч}$ (смесь комплексов)	$(\text{HL})^+$ $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ $\tau_{\text{конт}}=5\text{ч}$	$[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ $\tau_{\text{конт}}=15\text{ч}$
3 3	7.78	9.24уш	10.25	9.50	9.96 8.68	9.9 уш.
Δ		1.46	2.47	1.72	2.18, 0.9	2.12
5	8.1	8.29	8.55	8.4	8.51	8.48 уш.
Δ		0.19	0.45	0.3	0.41	0.38
6	4.61	4.80уш	5.0	4.97	4.97	4.96
Δ		0.19	0.39	0.36	0.36	0.35
(NH^+)		9.43	9.64	9.70	10.01	

Список литературы

- [1]. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И. «Исследование экстракции хлорокомплексов рутения(III) из солянокислых растворов производным триазола» //Журн. неорган. химии, 2007. Т.52, №5, с.866-871.
- [2]. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Экстракция иридия(IV) 1-2(2, 4-дихлорфенил) пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1Н-1.2.4-триазолом из солянокислых растворов // Журн. неорган. химии. 2008. Т.53. № 2. С.337-341.
- [3] Jaah G. Haasnoot “Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands”\\ Coord. Chem. Rew. 2000, v. 200-202, p.131-185.
- [4]. Джоуль Джон, Миллс Кейт. Химия гетероциклических соединений./ Пер. с англ. Ф.В. Зайцевой и А.В. Карчава.- М.: Мир, 2004. 728 с.
- [5]. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. М.: Наука. 1964. С. 322.
- [6]. Гинзбург С. И., Езерская Н.П., Прокофьева Н.П. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1964. С.388.

[7]. Seyed N. Ashrafizadeh. Solvent Extraction and Liquid Membrane Separation of Rhodium\\ Montreal, Quebec, Canada. July 1996 235 c.

[8] Wilson and Wilson's "Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. VI. Analytical Infrared Spectroscopy". Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam- Oxford- New York. 1978. P.308.

[9].Aires B.E., Ferguson J.E., Howarth D.T., Miller J.M." Alkyl Sulphids and selenide complexes of the platinum group metals" || J. Chem. Soc. (A). 1971.p.1144-1150.

ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) 1-(2-АЛКИЛАМИДОЭТИЛ)-2 АЛКИЛ-ИМИДАЗОЛИНАМИ

Анпилогова Г.Р., Бондарева С.О., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А.
*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН,
Российская Федерация, 450054 Уфа, просп. Октября, 71*

**EXTRACTION OF PALLADIUM(II)
WITH 1-(2-ALKYLAMIDOETHYL)-2-ALKYL-IMIDAZOLINES**
Anpilogova G. R., Bondareva S. O., Murinov Yu. I., and Khisamutdinov R. A.
*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences
71 prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation*

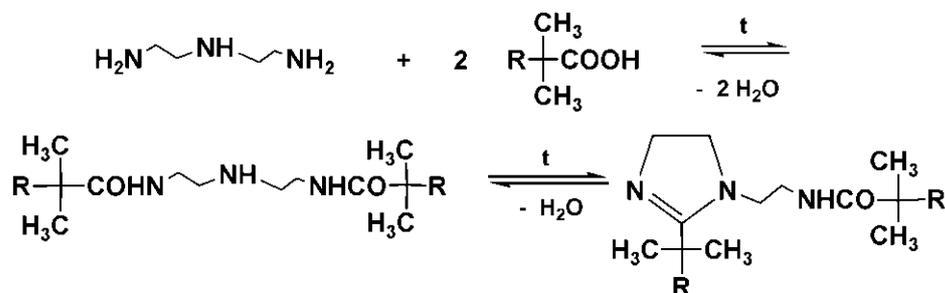
The novel reagents, 1-(2-alkylamidoethyl)-2-alkyl-imidazolines (AAI), were synthesized by the condensation of diethylenetriamine and a fraction of α,α' -branched fatty carboxylic acids C_{10} - C_{14} . The goal of this work was to test their solvent extraction properties toward palladium(II) in hydrochloric acid solutions. Liquid-liquid equilibria of hydrochloric acid with AAI as extractant (15% v/v n-octanol in toluene) were investigated. A function Z of $[HCl]_{aq}$, where $Z = [HCl]_{org}/[AAI]_{org}$, and 1H , ^{13}C NMR, IR data show that AAI is protonated at the tertiary N atom of the ring. Palladium(II) is quantitatively and separately extracted at the low hydrochloric acid/chloride concentration (up to 1 M). The anionic chloro-complexes of palladium(II) $(LH)_2PdCl_4$ and $(LH)_2Pd_2Cl_6$ are extracted from 0.5 M HCl by anion-exchange mechanism. The results obtained showed that there was a slight decrease in palladium extraction with increase in temperature in the range 19-49°C, the entropy of a reaction depends on the process. Quantitative stripping of Pd(II) from the organic phase can be performed using the water solution of thiourea in HCl, water solution of $HClO_4$, or concentrated solution of HCl.

Для расширения ассортимента недорогих, эффективных и селективных экстрагентов платиновых металлов представляет интерес изучение экстракционных свойств 1-(2-алкиламидоэтил)-2-алкил-имидазолинов (ААИ), синтезированных в ИОХ УНЦ РАН [1]. Синтез соединений несложен и осуществляется с применением недорогих промышленных реагентов. Нами было показано, что ААИ можно успешно применять для извлечения иридия(IV) [2] и цветных металлов из солянокислых растворов [3]. Экстракция палладия(II) и платины(IV) реагентами с функциональными имидазолиновыми группами ранее не изучена, однако известно, что органополимерные сорбенты с хелатными бис-имидазолиновыми группами эффективно извлекают данные металлы из солянокислых растворов [4].

Целью настоящей работы является изучение экстракции палладия(II) из солянокислых растворов фракцией имидазолинов на основе диэтиленetriамина.

Экспериментальная часть

Для синтеза экстрагента использовали диэтиленetriамин и фракцию α,α' -разветвленных синтетических карбоновых кислот C_{10} - C_{14} (ПО «Каустик» г. Стерлитамака). Синтез осуществляли в среде н-октанола (40-50 об.%) по следующей схеме:

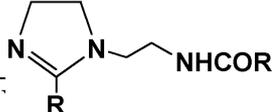


Октанол отгоняли с постепенным повышением температуры в реакторе до 240-260 °С. Время синтеза составляло 3-4 часа, выход ~ 85-90%.

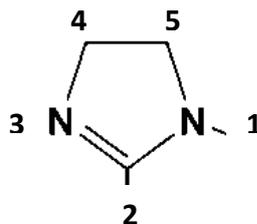
Имидазолиновое кольцо идентифицировали по интенсивной полосе поглощения связи >C=N- в ультрафиолетовой и в инфракрасной области (табл. 1). В ИК спектрах ААИ также присутствуют интенсивные I и II амидные полосы. В спектрах ЯМР ¹³С наиболее характерными являются слабопольные сигналы *sp*²-гибридизованных атомов углерода имидазолинового цикла и амидной группы.

Для изучения экстракции палладия(II) использовали растворы солевой формы экстрагента LHCl (разбавитель - смесь толуола «ч.д.а.» и 15 об.% н-октанола «ч.»). Концентрацию экстрагента определяли методом рН-метрического титрования 0.1 М раствором NaOH в 60% водном изопропанол (0.5 М NaClO₄). Экстракцию соляной кислоты, экстракцию и реэкстракцию палладия(II) осуществляли в делительных воронках при температуре 22±1 °С, объемном соотношении органической и водной фаз О:В=1:1 и интенсивном перемешивании при времени контакта фаз 5 минут. При изучении зависимости экстракции палладия(II) от температуры использовали термостатируемые воронки, температуру поддерживали с помощью термостата с точностью ±0.2 °С. Время расслоения фаз не превышало 1 мин. Установлено, что время достижения равновесия экстракции палладия(II) не зависит от кислотности водной фазы в интервале концентраций 0.1-1 М HCl и не превышает 1 мин. Для приготовления водных растворов палладия(II) использовали PdCl₂ «ч.» и соляную кислоту «х.ч.». Концентрацию Pd(II) в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом с хлоридом олова(II) [5] на спектрофотометре Specord M40. Концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в исходном водном растворе и рафинате.

Таблица 1. Спектральные характеристики ААИ и их отнесения

 изопропанол λ , нм (lgε)	$\text{R}=(\text{Me})_2\text{C}-[\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}]$ ИК-спектр, пленка, ν , см ⁻¹	Данные ЯМР ¹³ С, CDCl ₃ , δ, м.д.
202 (3.77) - <i>n</i> →σ* переходы в кольце и амидной группе 229 (3.79) - π→π* (C=N)	1643-ν(C=O); 1589 - ν(C=N); 1524 - δ(NH); 999 -ν(C-N) кольца	171.31 с (>C=N-); 177.77 с (-NHC=O)

В молекуле имидазолина, имеются две свободные электронные пары sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов азота:



Третичный атом азота N(1) в молекуле имидазолина основной и протонируется в слабокислых средах, что подтверждается УФ и ИК спектрами экстрактов ААИ, контактировавших с 0.1 М раствором соляной кислоты. На величину ступенчатой константы протонирования ААИ по атому N(1) практически не влияет наличие α - или α,α' -разветвленного заместителя во втором положении имидазолинового кольца: $\lg K_1 \sim 10.5-11.0$. Однако возникает вопрос, протонируется ли в экстракционных условиях менее основной sp^2 -гибридизованный атом азота N(3). Нами была изучена экстракция соляной кислоты реагентом ААИ. На рис.1 представлена зависимость отношения концентрации соляной кислоты в органической фазе (с учетом экстракции кислоты разбавителем) к концентрации реагента от концентрации соляной кислоты в водной фазе. При кислотности водной фазы 0.1-1.0 М HCl реагент в органической фазе протонирован только по третичному атому азота: $[HCl]_o/[AAI]=1$.

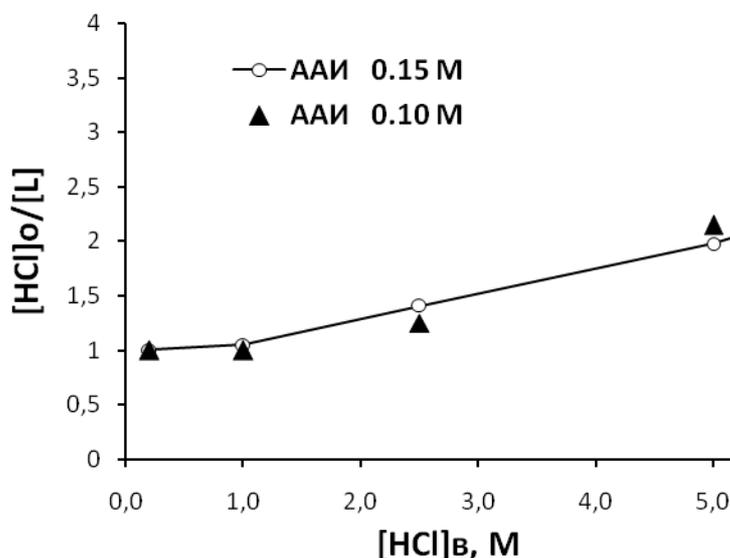


Рис.1. Извлечение соляной кислоты экстрагентом в зависимости от кислотности водной фазы

С повышением кислотности водной фазы извлечение соляной кислоты увеличивается, и при кислотности водной фазы ~5 М HCl один моль ААИ извлекает два моля кислоты. Однако, возрастание экстракции кислоты может объясняться не протонированием атома иминного азота кольца, а сверхэквивалентной экстракцией соляной кислоты за счет третичного атома азота N(1) [6]. Из литературы [7] известно, что иммониевые соли получают в сравнительно жестких условиях, растворяя имины в 100% серной кислоте, при этом протонирование иминного азота подтверждается сдвигом углеродного сигнала =CRR' группы в слабое поле на 5–27 м.д. В ИК спектрах при протонировании азометиновой группы полоса $\nu(C=N)$ сдвигается на 20–30 cm^{-1}

в высокочастотную область [8]. Тот факт, что нам не удалось зафиксировать существенных отличий в ^1H и ^{13}C ЯМР, а также в ИК спектрах экстрактов ААИ, контактировавших с 0.1 М, 1.0 М и 8.0 М растворами соляной кислоты свидетельствует явно не в пользу протонирования атома иминного азота N(3) кольца. На основании проведенных исследований можно заключить, что в экстракционных условиях реагент протонируется только по атому азота N(1) имидазолинового кольца.

Как следует из рис. 2, палладий(II) наиболее эффективно извлекается из растворов с невысокой концентрацией HCl (0.025-0.5 М). С увеличением кислотности водной фазы до 6 М HCl извлечение палладия(II) уменьшается, что характерно для экстракции палладия(II) солями аминов, в частности, солянокислой формой триоктиламина, по анионообменному механизму [9].

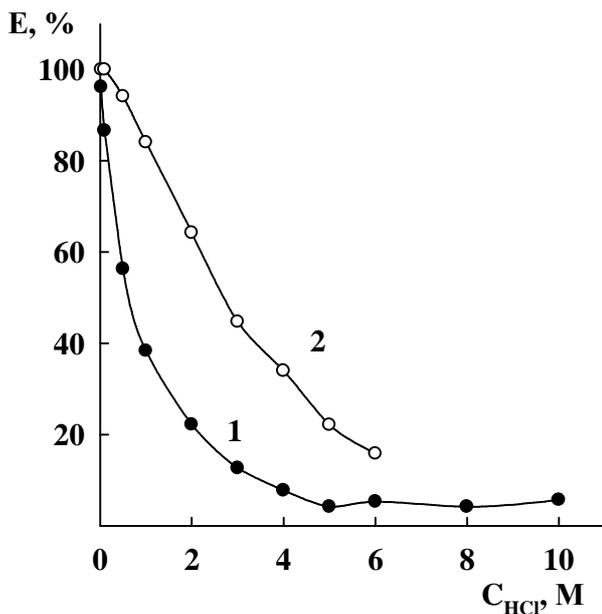


Рис. 2. Зависимость степени извлечения палладия(II) от концентрации соляной кислоты.
 $C_{\text{Pd(II)}} = 0.0053 \text{ M}$
 (1) – $C_{\text{L}} = 0.010 \text{ M}$
 (2) – $C_{\text{L}} = 0.028 \text{ M}$

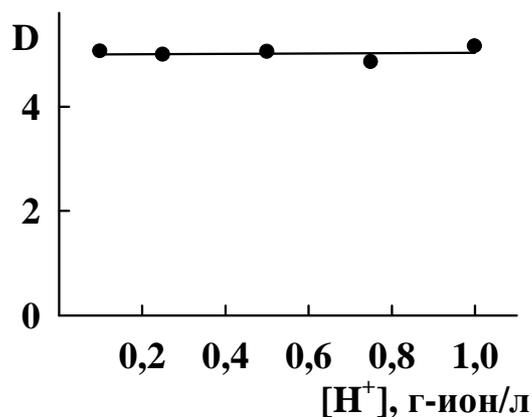


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения палладия(II) от концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе $\mu=1$ (HCl - NaCl).
 $C_{\text{Pd(II)}} = 0.0054 \text{ M}$; $C_{\text{L}} = 0.028 \text{ M}$

Коэффициент распределения палладия(II) не зависит от концентрации ионов водорода при постоянной концентрации хлорид-ионов (рис. 3), а экстракция металла уменьшается с увеличением концентрации хлорида натрия при постоянной кислотности водной фазы (рис. 4).

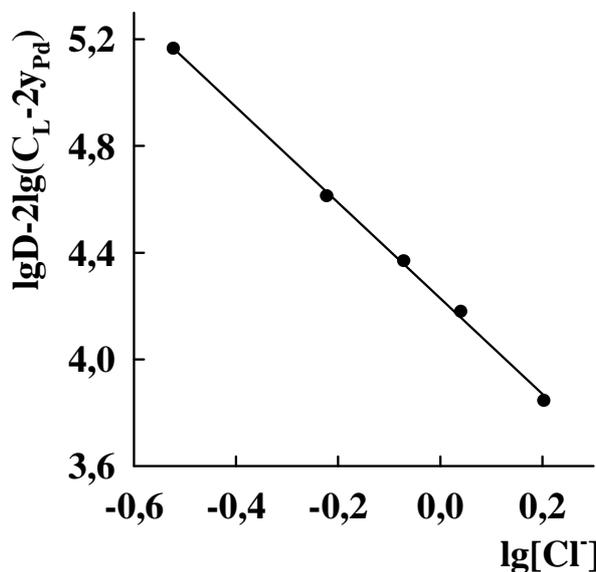


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения палладия(II) от логарифма концентрации хлорид-ионов в водной фазе.
 $C_{HCl} = 0.1 \text{ M}$
 $C_{Pd(II)} = 0.0055 \text{ M}$
 $C_L = 0.028 \text{ M}$
 $r^2 = 0.999, \text{tg}\alpha = -1.79$

Это свидетельствует о том, что снижение извлечения палладия(II) с возрастанием кислотности водной фазы до 1.5-2 М HCl (рис. 2) обусловлено увеличением концентрации хлорид-ионов. При более высокой кислотности водной фазы уменьшение экстракции металла, вероятно, обусловлено также и сверхстехиометрической экстракцией кислоты. Совокупность данных, представленных на рис. 2-4 а также высокая скорость экстракции палладия(II) позволяют предположить анионообменный механизм извлечения металла из растворов 0.1-2 М HCl реагентом, протонированным по третичному атому азота имидазолинового кольца.

На рис. 5 представлены изотермы экстракции палладия(II), полученные при кислотности водной фазы 0.5 М HCl.

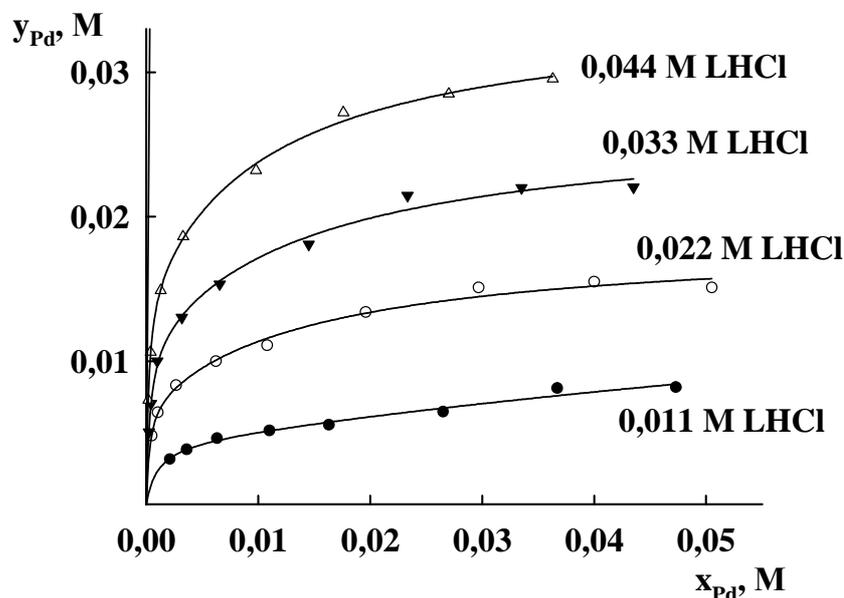


Рис. 5. Изотермы экстракции палладия(II) при кислотности водной фазы 0.5 М HCl. На рисунке указаны исходные концентрации ААИ

Сольватное число, определенное по изотермам методом насыщения составляет 1.37-1.40 при исходной концентрации экстрагента 0.011 и 0.022 М. Сольватное число, определенное методом сдвига равновесия по начальным участкам изотерм, равно двум (рис. 6).

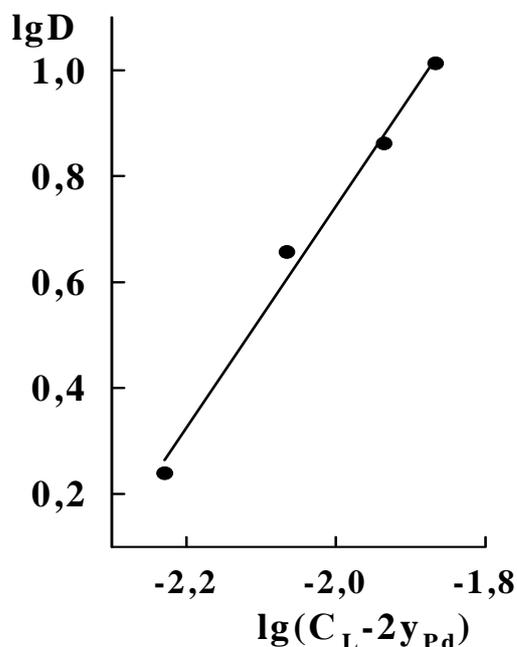


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения палладия(II) от концентрации свободного экстрагента.

$C_{HCl} = 0.5 \text{ M}$; $C_{Pd(II) \text{ равн.}} = 0.0015 \text{ M}$
 $r^2 = 0.990$, $\text{tg}\alpha = 2.09$

Следовательно, состав экстрагируемых соединений, образующихся при извлечении палладия(II) значительным избытком экстрагента отличается от состава соединений, полученных при экстракции из более концентрированных растворов палладия(II) в условиях насыщения органической фазы. Это подтверждается данными электронной спектроскопии экстрактов, соответствующих изотерме с исходной концентрацией экстрагента $C_L = 0.033 \text{ M}$. При соотношении концентраций экстрагента и палладия(II) в экстракте $C_L : y_{Pd} \geq 2.3$ в видимой области спектров наблюдается широкая полоса поглощения (ПП) с максимумом при 473 нм ($\epsilon = 137\text{-}140$), относящаяся к разрешенным d-d-переходам иона $PdCl_4^{2-}$ [10,11], что свидетельствует о присутствии в экстракте ионных ассоциатов $(LH)_2PdCl_4$ [11]. Таким образом, для начальных участков изотерм справедлив анионообменный механизм экстракции (1).



Значение тангенса угла наклона зависимости $\lg D$ от $\lg(C_L - 2y_{Pd})$, полученной в условиях, далеких от насыщения органической фазы палладием(II), и учитывающей изменение концентрации свободного экстрагента (в солевой форме) в экстракте, близко к 2 (рис. 4), что также подтверждает анионообменный механизм экстракции (1). Значение концентрационной константы экстракции по анионообменному механизму (1), рассчитанное по изотермам экстракции (рис. 5) для области равновесных концентраций палладия(II) в водной фазе $\leq 0.002 \text{ M}$ ($C_L : y_{Pd} > 2.8$) при $P = 0.95$ и $n = 8$, составляет $(1.49 \pm 0.10) \cdot 10^4$.

При соотношении концентраций $C_L : y_{Pd} < 2$ в электронных спектрах экстрактов появляется ПП при 437-438 нм, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации палладия(II) в экстракте от 0.018 до 0.022 М, при этом ПП тетрахлолопалладат-иона присутствует в виде плеча и с увеличением интенсивности новой ПП сглаживается. Полосу при 437-438 нм можно отнести к d-d-переходам иона $Pd_2Cl_6^{2-}$ [10,11]. На основании этих результатов и литературных данных [9,11] можно предположить, что в данных условиях

наряду с образованием ионных ассоциатов $(LH)_2PdCl_4$ по механизму (1) происходит образование экстрагируемых ионных ассоциатов $(LH)_2Pd_2Cl_6$ по механизму (2).



Это подтверждается данными ИК спектроскопии экстрагируемого соединения, выделенного из экстракта с соотношением $C_L:y_{Pd}=1.46$ (кислотность водной фазы 0.5 М HCl, $C_L=0.044$ М). В дальней области ИК спектра соединения присутствует интенсивная ПП при частоте 332 см^{-1} , которую можно отнести к $\nu(Pd-Cl)$ иона $PdCl_4^{2-}$ [12], а также интенсивная ПП при 339 см^{-1} , ПП средней интенсивности при 344 см^{-1} (плечо) и слабая ПП при 302 см^{-1} , которые можно отнести соответственно к $\nu_{12}(Pd-Cl)$, $\nu_{16}(Pd-Cl)$ и $\nu_{17}(Pd-Cl)$ иона $Pd_2Cl_6^{2-}$ [12,13].

Изучение зависимости экстракции палладия(II) от температуры в условиях преобладания анионообменного механизма (1) показало, что коэффициент распределения палладия(II) незначительно уменьшается при увеличении температуры от 19 до 25°C и с дальнейшим повышением температуры до 49°C не изменяется (рис. 7).

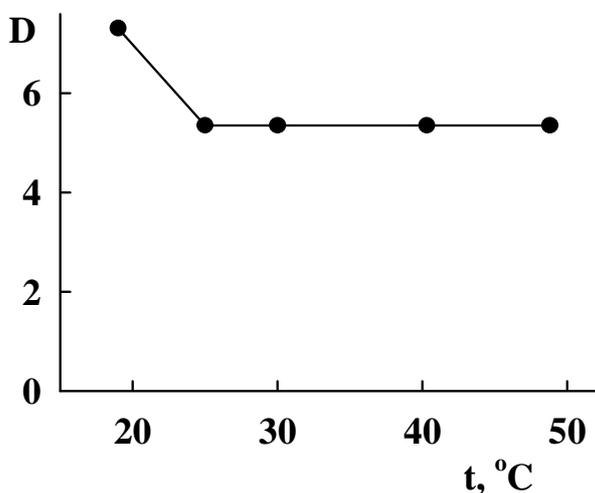


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения палладия(II) от температуры.

$C_{HCl} = 0.5\text{ М}$; $C_{Pd(II)} = 0.011\text{ М}$;
 $C_L = 0.028\text{ М}$

Следовательно, процесс экстракции определяется энтропийным фактором, что обусловлено, по-видимому, стерическими затруднениями, создаваемыми α, α' -разветвленным алкильным заместителем в положении 2 в имидазолиновом кольце. Электронные спектры экстрактов в видимой области не претерпевают изменения в исследованном температурном интервале и характеризуются присутствием ПП около 470 нм, относящейся к иону $PdCl_4^{2-}$.

В условиях преимущественной реализации механизма (1) при времени контакта фаз 5 мин палладий(II) за одну ступень количественно реэкстрагируется концентрированным раствором HCl, а также раствором хлорной кислоты и на 100 % - солянокислым раствором тиомочевина (табл. 2). Количественная реэкстракция палладия(II) раствором $HClO_4$, анионы которой не образуют прочных комплексов с палладием(II), подтверждает присутствие в экстрактах палладия(II) в форме ионных ассоциатов.

Таблица 2. Реэкстракция палладия(II)

Экстракция				Реэкстракция	
C_L, M	C_{HCl}, M	$C_{Pd(II)_{исх}}, M$	$C_{Pd(II)_{орг}}, M$	Реэкстрагент	R, %
0.033	0.1	0.0058	0.0058	1 M HClO ₄	79.2
	0.5	0.0053	0.0051	1 M HClO ₄	87.0
0.028	1.0	0.0056	0.0047	100 г/л NaHCO ₃	50.0
				1 M HClO ₄	80.9
				10 M HCl	85.7
				5% ТМ, 0.1 M HCl	100.0

Сравнение зависимости экстракционной способности ААИ от кислотности водной фазы по палладию(II) (рис. 2) и по отношению к цветным металлам [3] позволяет сделать вывод о высокой селективности экстрагента по отношению к благородному металлу при извлечении из солянокислых растворов с невысоким солевым фоном. Палладий(II) может быть полностью отделен от железа(III) при кислотности водной фазы менее 1 M HCl, от меди(II) – при кислотности менее 2 M, от никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) – в области менее 5 M HCl.

Таким образом, фракция 1-(2-алкиламидоэтил)-2-алкил-имидазолинов может быть рекомендована в качестве недорогого, эффективного и селективного экстрагента для извлечения палладия(II) из слабо- и умеренно кислых растворов HCl с невысоким солевым фоном. Достоинствами экстрагента являются высокая скорость экстракции и легкость реэкстракции палладия(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

Список литературы

1. Бондарева С.О., Муринов Ю.И., Мавродиева Л.Б., Бодрова А.С. // Сборник докл. Международной конф. «Техническая химия. От теории к практике», 8-12 сент. 2008 г. Пермь. Т. 2. С. 63-67.
2. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Кривоногов В.П., Бондарева С.О., Лукьянцева И.А. // Сборник статей «Современные проблемы химии и технологии экстракции». Т.2. М., 1999. С.7-12.
3. Бондарева С.О., Муринов Ю.И. // Материалы Международного симпозиума по сорбции и экстракции. 29 сент. – 4 окт. 2008 г. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 103-105.
4. Liu R. X., Li Y., Tang H. X. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V.83. № 7. P. 1608-1616.
5. Гинзбург Е.Г., Езерская Н.З., Прокофьева С.М. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Химия, 1972. 613 с.
6. Мазурова А.А., Гиндин Л.М. // Ж. неорганической химии. 1965. Т. 10. № 11. С. 2559-2563.

7. *Богданов В.С., Крылов С.С., Шведова С.Н., Тартаковский В.А.* // Известия АН СССР, сер. Химическая. 1987. № 9. С. 1974-1979.
8. *Lopez-Garriga J.J., Babcock G.T., Harrison J.F.* // JACS. 1986. V. 108. № 23. P. 7241-7251.
9. *Мазурова А.А., Гиндин Л.М.* // Ж. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 2. С. 489-496.
10. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
11. *Belova V.V., Jidkova T.I., Vasilevich S.A., Kholkin A.I.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. V. 15. № 6. P. 1023-1042.
12. *Ferraro J.R.* Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds. N.Y.: Plenum Press, 1971. 309 p.
13. *Goggin P.L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. № 14. P. 1483-1486.

ЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИЙ СОЛЬВАТАЦИИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ДВУХФАЗНЫХ И ПСЕВДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ, И УДЕРЖИВАНИЯ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Марков В.В., Бойченко А.П., Логинова Л.П.

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина

LINEAR SOLVATION ENERGY RELATIONSHIPS FOR MODELING OF PARTITION OF ORGANIC COMPOUNDS IN TWO-PHASE AND PSEUDOPHASE SYSTEMS AND RETENTION IN LIQUID CHROMATOGRAPHY

Markov V.V., Boichenko A.P., Loginova L.P.

Department of Chemical Metrology, Kharkiv V.N. Karazin National University, Svoboda sq., 4, Kharkiv 61022, Ukraine

Linear solvation energy relationships were used for description of test compounds set partition in 14 two-phase systems, pseudophase of sodium dodecylsulfate (SDS) micelles – water system and retention modeling in MLC with SDS-based mobile phase. An excellent goodness-of-fit of linear solvation energy relationships (Eq. 1) was shown if test data set consisted of 20 or more experimental points.

$$SP = const + eE + sS + aA + bB + vV \quad (1)$$

Where E – excess molar refraction, S – dipolarity/polarizability, A – hydrogen bond acidity; B – hydrogen bond basicity; V – McGowan volume.

The histogram of coefficients of Eq. 1 for liquid chromatographic systems with mobile phases based on SDS and modified by different carboxylic acids, two-phase systems 1-octanol-water and heptan-water and pseudophase system SDS-water is presented in Fig. 1.

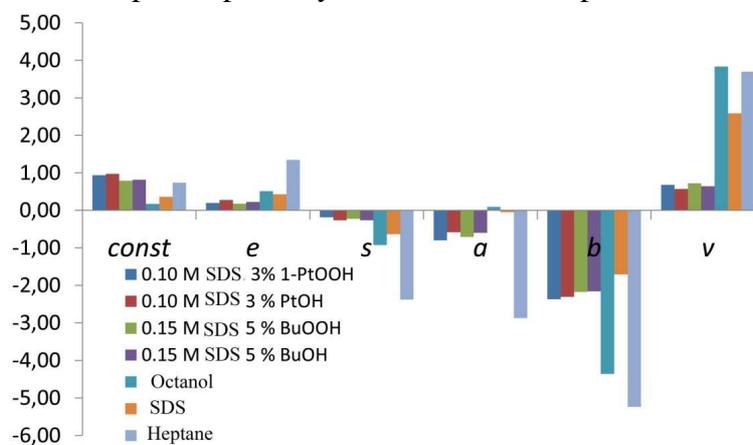


Fig. 1. Histogram of coefficients of Eq. (1) for chromatographic systems, 1-octanol-water system, heptan-water, micellar pseudophase of SDS-water.

As can be seen from histogram the polarity of 1-octanol, heptane, micellar pseudophase of SDS and octadecyl bonded silica lower than polarity of bulk water (the values of s are negative). The difference between polarity of stationary phase and mobile phase in micellar liquid chromatography systems lower than between micellar pseudophase and water. The basicity of all non-aqueous phases is much lower than basicity of water. The coefficient v that is related with the energy, which is needed for creation of hole inside the phase, is positive for all studied that results in partitioning of hydrophobic molecules into non-aqueous phases. The difference is not pronounced in the case of micellar liquid chromatographic systems. This can be related with the similarity of properties of modified by adsorption of surfactant monomers stationary phase and micelles in the bulk aqueous phase.

Linear solvation energy relationships are quite useful for investigation of partition processes and understanding the retention process. The main limitation of the relationships is the empirical nature of descriptors that prevents their application for the prediction of properties of non-

synthesized compounds. The alternative quantitative-structure activity relationships will be discussed in our report "Selection of descriptors for non-empirical quantitative structure-property relationships construction"

В процессах распределения веществ в двухфазных системах и при хроматографировании в большинстве случаев главную роль играют неспецифические взаимодействия (дисперсионные, диполь-дипольные, диполь-индуцированный диполь) а также образование водородных связей [1]. Известно много попыток применить формулы, описывающие потенциальные энергии различных типов взаимодействий, для описания процессов распределения, однако до настоящего времени даже описательная способность таких моделей неудовлетворительна при исследовании широкого набора различных веществ [2]. Несмотря на строгость термодинамики, она не позволяет предсказать какое-либо свойство, а лишь указывает на связи между различными свойствами [3, 4]. Кроме того, термодинамические характеристики дают скорее «физическую» информацию, чем «химическую» не позволяя анализировать влияние особенностей строения молекул на их свойства [2]. Линейные зависимости энергий сольватации относятся к экстратермодинамическим линейным зависимостям свободной энергии. В общем виде связь зависимой переменной (SP), например, константы распределения или фактора удерживания, с независимыми переменными – дескрипторами для таких зависимостей можно представить следующим уравнением [5]:

$$SP = const + eE + sS + aA + bB + vV \quad (2)$$

где E – избыток молярной рефракции, S – полярность/поляризуемость, A – кислотность донора водородной связи; B – основность акцептора водородной связи; V – объем МакГована.

Дескрипторы этой модели (S, A, B), связанные с сольватохромными параметрами полярности, кислотности и основности растворителей (π^* , α , β), предложенных Камлетом и Тафтом [6], были затем трансформированы Абрахамом в дескрипторы, характеризующие свойства отдельных молекул [5]. Избыток молярной рефракции (E) введен в уравнения для учета особенностей поляризуемости ряда молекул, а объем МакГована характеризует размер молекулы [5].

Несмотря на некоторую коррелированность дескрипторов, применимость модели была подтверждена для большого числа различных систем [1, 3, 5]. Ранее мы использовали линейные зависимости энергий сольватации для изучения свойств хроматографических систем с мицеллярными элюентами на основе додецилсульфата натрия (ДСН) и 1-пентанола [7].

Целью данной работы стала характеристика хроматографических систем с подвижными фазами на основе ДСН, модифицированными различными модификаторами, и их сопоставление с истинными двухфазными системами и псевдофазной системой мицеллы ДСН-вода, а также подтверждение достаточности выбранного набора тестовых веществ для получения надежных значений коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации.

Результаты и обсуждение

Параметры распределения и удерживания тестовых веществ в различных системах и дескрипторы линейных зависимостей энергий сольватации

Данные о константах распределения веществ в истинных двухфазных системах и ультрамикрорегетерогенной системе мицеллярная псевдофаза ДСН-вода для тестовых веществ, значительно отличающиеся строением и свойствами, взяты из литературы [8-43]. Для 26 из них были получены данные об удерживании в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии. Также в набор были включены соединения, для которых нами ранее были определены константы связывания мицеллярной псевдофазой ДСН [9].

К сожалению, литературные данные о константах распределения тестовых веществ в различных двухфазных системах являются неполными. Так, в большинстве случаев удалось собрать лишь около 10 значений констант распределения в двухфазных системах. Наиболее изученными оказались системы 1-октанол-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода, гептан-вода и хлороформ-вода. Диапазон изменения значений констант распределения широкий, например, для системы 1-октанол-вода минимальное значение логарифма константы распределения равно -0.17, а максимальное значение 5.52, а для системы гептан-вода -3.14 и 4.11 соответственно.

В табл. 1 представлены факторы удерживания тестовых веществ в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии с подвижными фазами на основе ДСН и 1-пентанолом, 1-бутанолом, бутановой или пентановой кислотой в качестве модификатора, а также значения дескрипторов для построения линейных зависимостей энергий сольватации. В табл. 2 представлена корреляционная матрица для дескрипторов тестовых веществ. Значимые коэффициенты корреляции между дескрипторами E и S , а также E и V являются закономерными, так как E и S характеризуют полярность молекулы, а корреляция между E и V объясняется функциональной связью между ними [1, 3]. Корреляции между другими дескрипторами, скорее всего, являются случайными.

Таблица 1. Логарифмы факторов удерживания и дескрипторы линейных зависимостей энергий сольватации тестовых веществ.

№	Вещество	$\log k$ (0.1 SDS 3% 1-PtOOH)	$\log k$ (0.10 SDS 3 % P ₄ OH)	$\log k$ (0.15 SDS 5 % BuOOH)	$\log k$ (0.15 SDS 5 % BuOH)	E	S	A	B	V	Ссылка*
1.	135B	1.45	1.37	1.33	1.29	0.649	0.520	0.000	0.190	1.139	
2.	1CLAC					0.427	1.030	0.790	0.350	0.587	
3.	1E4NB	1.09	1.04	0.96	0.94						
4.	23DCP	0.73	0.80	0.65	0.66	0.960	0.940	0.480	0.200	1.020	[44]

Продолжение таблицы 1.

№	Вещество	$\log k(0.1 \text{ SDS } 3\% \text{ 1-PtOOH})$	$\log k(0.10 \text{ SDS } 3\% \text{ PhOH})$	$\log k(0.15 \text{ SDS } 5\% \text{ BuOOH})$	$\log k(0.15 \text{ SDS } 5\% \text{ BuOH})$	<i>E</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	Ссылка*
5.	25DCP	0.79	0.89	0.70	0.75	0.960	0.880	0.560	0.180	1.020	[44]
6.	26DCP	0.72	0.78	0.62	0.65	0.900	0.900	0.380	0.240	1.020	[44]
7.	2NA	0.54	0.44	0.43	0.36	0.970	1.420	0.000	0.360	1.090	[45]
8.	2NP	0.72	0.67	0.64	0.59	1.015	1.050	0.050	0.370	0.949	[46]
9.	34DCP	0.82	0.89	0.72	0.75	1.020	1.140	0.850	0.030	1.020	[44]
10.	35DCP	0.90	1.00	0.82	0.85	1.020	1.100	0.830	0.000	1.020	[45]
11.	3CLAC					0.524	1.210	1.010	0.260	0.832	[47]
12.	3CP	0.64	0.71	0.56	0.59	0.909	1.060	0.690	0.150	0.898	[44]
13.	3NP	0.36	0.45	0.30	0.36	1.050	1.570	0.790	0.230	0.949	[48]
14.	4CP	0.62	0.67	0.55	0.55	0.915	1.080	0.670	0.200	0.898	[47]
15.	4NP	0.35	0.42	0.25	0.31	1.070	1.720	0.820	0.260	0.949	[44]
16.	AN	0.96	0.91	0.85	0.82	0.708	0.750	0.000	0.290	0.916	[45]
17.	B	1.05	1.02	0.95	0.93	0.610	0.520	0.000	0.140	0.716	[45]
18.	EtOOH					0.227	0.600	0.550	0.430	0.465	[49]
19.	PrOOH					0.235	0.600	0.540	0.430	0.606	[49]
20.	BuOOH					0.241	0.600	0.540	0.420	0.747	[49]
21.	PtOOH					0.247	0.600	0.540	0.410	0.887	[49]
22.	HeOOH					0.251	0.600	0.540	0.390	1.028	[49]
23.	CB	1.34	1.28	1.23	1.19	0.718	0.650	0.000	0.070	0.839	[45]
24.	EB	1.22	1.18	1.09	1.07	0.613	0.510	0.000	0.150	0.998	[47]
25.	FLU	1.50	1.43	1.37	1.33	1.588	1.030	0.000	0.200	1.357	[48]
26.	HB	1.64	1.49	1.58	1.47	0.591	0.500	0.000	0.150	1.562	[45]
27.	NAPH	1.34	1.29	1.21	1.18	1.340	0.920	0.000	0.200	1.085	[45]
28.	ONA	0.48	0.44	0.40	0.36	1.180	1.370	0.300	0.360	0.990	[50]
29.	PB	1.57	1.46	1.50	1.42	0.594	0.520	0.000	0.140	1.421	[48]
30.	PH	0.19	0.27	0.17	0.21	0.850	0.690	0.600	0.300	0.775	[45]
31.	PHEN	1.50	1.44	1.36	1.34	2.055	1.290	0.000	0.260	1.454	[48]
32.	PX	1.37	1.31	1.24	1.21	0.613	0.520	0.000	0.160	0.998	[47]
33.	T	1.24	1.19	1.11	1.09	0.601	0.520	0.000	0.140	0.857	[51]

* ссылка приведена на источник с информацией о дескрипторах линейных зависимостей энергий сольватации

EtOH – этанол; EtOOH– уксусная кислота; PrOH– пропанол; PrOOH– пропионовая кислота; BuOH – 1-бутанол, BuOOH– бутановая кислота; PtOH– 1-пентанол;PtOOH– пентановая кислота; Ph– фенол;oNA – о-нитроанилин;25DCP –2,5-дихлорфенола;23DCP – 2,3-дихлорфенол; 34DCP – 3,4-дихлорфенол; 35DCP –3,5-дихлорфенола, 3NP – 3-нитрофенол; 2NP – 2-нитрофенол;4NP – 4-нитрофенол; 26DCP – 2,6-дихлорфенол, Naph– нафталин;pX– *n*-ксилол, An – анизол; B– бензол;Phen – фенантрен;Flu– флуорен;HB– гексилбензол, PB– пентилбензол;135B– 1,3,5-триметилбензол; 1E4NB– 1-этил-4-

нитробензол; 2NA–2-нитроанизол; СВ– хлорбензол; EB – этилбензол; ЗСР– 3-хлорфенол; Т– толуол.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между дескрипторами линейных зависимостей энергий сольватации для тестовых веществ

	<i>E</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>V</i>
<i>E</i>	1.00				
<i>S</i>	0.62	1.00			
<i>A</i>	-0.19	0.43	1.00		
<i>B</i>	-0.32	0.03	0.13	1.00	
<i>V</i>	0.55	0.10	-0.45	-0.39	1.00

Литературные данные о коэффициентах линейных зависимостей энергий сольватации для выбранных систем

Значительное количество работ по построению и валидации линейных зависимостей энергий сольватации, позволяют сравнить полученные нами коэффициенты модели (2) с литературными данными. В табл. 3 представлены коэффициенты для изученных нами систем, приведенные в литературе. Необходимо отметить, что в нашу задачу не входило привести все известные коэффициенты линейных зависимостей энергий сольватации для каждой системы. Для двухфазных систем в таблице приведены результаты последних исследований, а для псевдофазной системы мицеллы ДСН-вода – результаты всех, известных нам работ.

Таблица 3. Литературные данные о коэффициентах линейных зависимостей энергий сольватации для различных систем

Растворитель (подвижная фаза)	<i>const</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	ссылка
Октанол	-0.034	0.490	-1.048	-0.028	-4.229	4.219	[5]
ДСН	0.54	-	-0.58	-0.37	-1.65	3.02	[52]
	1.20	0.54	-0.40	-0.13	-1.58	2.79	[29]
	-0.62	0.32	-0.57	-0.08	-1.84	3.25	[53]
	-1.87	-	-0.25	-0.16	-1.79	4.00	[54]
	1.327	0.366	0.407	-0.126	-1.977	2.981	[55]
Гептан	0.325	0.670	-2.061	-3.317	-4.733	4.543	[5]
Циклогексан	0.159	0.784	-1.678	-3.740	-4.929	4.577	[5]
Гексан	0.361	0.579	-1.753	-3.599	-4.764	4.344	[5]
Эфир	–	–	–	–	–	–	–
Хлороформ	0.327	0.157	-0.391	-3.191	-3.437	4.191	[5]
Бензол	0.142	0.464	-0.588	-3.099	-4.625	4.491	[5]
Масло	–	–	–	–	–	–	–
Октадецеиол	–	–	–	–	–	–	–
Толуол	0.143	0.527	-0.720	-3.010	-4.824	4.545	[5]
Тетрахлорметан	0.260	0.573	-1.254	-3.558	-4.588	4.589	[5]
м-Ксилен	0.122	0.377	-0.603	-2.981	-4.961	4.535	[42]
о-Ксилен	0.083	0.518	-0.813	-2.884	-4.821	4.556	[42]
п-Ксилен	0.166	0.477	-0.812	-2.939	-4.874	4.532	[42]

Продолжение таблицы 3.

Растворитель (подвижная фаза)	<i>const</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	ссылка
Пентанол	0.080	0.521	-1.294	0.208	-3.908	4.208	[5]
Бутанол	0.152	0.438	-1.177	0.096	-3.919	4.122	[5]
ДСН-пентанол	–	–	–	-0.204	-0.500	0.258	[56]
0.05 М ДСН, 5 % 1- бутанола (Колонка С18)	–	0.32	-0.56	-0.46	-1.60	1.45	[57]
0.14 М ДСН, 3 % 1- бутанола (Колонка С8)	0.91	0.53	-0.40	-0.28	-0.81	0.67	[58]

Описание экспериментальных данных линейными зависимостями энергий сольватации

Описание экспериментальных данных линейными зависимостями энергий сольватации оказалось удовлетворительным для всех систем. Значения квадратов коэффициентов корреляции находятся в пределах от 0.86 до 0.99. Как и следовало ожидать, неопределенность коэффициентов уравнения (2) увеличивается с уменьшением числа экспериментальных точек.

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (1), полученные для изученных систем, а также значения коэффициентов корреляции ($R^2_{лит.}$) между рассчитанными и литературными значениями коэффициентов (табл. 3)

	<i>const</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>n</i>	R^2	$R^2_{лит.}$
1-Октанол	0.17 (0.18)	0.51 (0.13)	-0.92 (0.15)	0.09 (0.12)	-4.36 (0.26)	3.84 (0.15)	31	0.99	0.994
ДСН	0.36 (0.36)	0.43 (0.25)	-0.63 (0.29)	-0.05 (0.21)	-1.71 (0.49)	2.59 (0.37)	26	0.89	0.96 0.96 0.92 0.72 0.88
Гептан	0.74 (0.64)	1.34 (0.67)	-2.38 (0.53)	-2.87 (0.40)	-5.24 (1.06)	3.70 (0.53)	20	0.98	0.97
Циклогексан	3.69 (2.03)	-0.68 (3.19)	-1.92 (1.24)	-2.69 (1.12)	-6.16 (3.00)	2.15 (1.37)	13	0.93	0.66
Гексан	0.74 (1.76)	7.45 (2.86)	-2.52 (0.84)	-4.06 (0.83)	- 11.22 (2.42)	-0.18 (2.64)	12	0.94	0.46
Диэтиловый эфир	0.27 (1.68)	-4.83 (2.63)	-0.04 (0.67)	-0.17 (0.62)	-0.03 (0.92)	0.27 (1.68)	15	0.86	-
Хлороформ	1.01 (0.75)	0.12 (0.74)	-0.57 (0.59)	-2.33 (0.43)	-5.85 (1.18)	3.68 (0.83)	18	0.94	0.87
Бензол	-5.36 (1.26)	2.84 (0.59)	-1.29 (0.37)	-0.66 (0.39)	4.69 (2.26)	4.36 (0.52)	12	0.98	0
Масло	0.14 (1.51)	1.79 (1.29)	-2.73 (2.08)	1.31 (1.53)	-7.38 (4.30)	4.01 (1.54)	10	0.93	-

Продолжение таблицы 4.

	<i>const</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>n</i>	R^2	$R^2_{лит.}$
Октадеценол	-9.35 (6.28)	1.14 (1.10)	0.74 (1.74)	4.80 (3.10)	6.00 (7.49)	5.66 (0.90)	8	0.98	-
Толуол	-8.55 (2.15)	3.19 (0.94)	-0.43 (0.70)	1.01 (0.73)	7.46 (3.52)	4.95 (0.96)	10	0.95	0.01
Тетрахлор-метан	-6.31 (4.50)	2.66 (1.65)	-0.49 (1.54)	-0.21 (1.41)	4.98 (6.52)	3.87 (3.62)	8	0.93	0
Ксилен	0.33 (1.50)	1.54 (1.47)	-1.04 (2.16)	-1.95 (1.03)	-5.35 (2.36)	3.06 (1.62)	13	0.90	0.90 0.91 0.91
Пентанол	3.71 (0.32)	-4.90 (0.65)	-0.11 (0.40)	0.54 (0.48)	-0.16 (0.29)	0.0 (0.29)	13	0.99	0.87
Бутанол	3.26 (0.23)	-4.28 (0.39)	0.53 (0.31)	-1.64 (0.31)	1.12 (0.25)	0.65 (0.21)	13	0.99	0.94
0.10 М ДСН, 3 % 1- пентановой кислоты	0.94 (0.12)	0.20 (0.08)	-0.18 (0.11)	-0.80 (0.09)	-2.37 (0.27)	0.68 (0.11)	25	0.96	-
0.10 М ДСН, 3 % 1- пентанола	0.97 (0.12)	0.28 (0.08)	-0.26 (0.11)	-0.58 (0.09)	-2.31 (0.27)	0.57 (0.11)	25	0.95	-
0.15 М ДСН, 5 % 1- бутановой кислоты	0.79 (0.11)	0.18 (0.08)	-0.23 (0.10)	-0.71 (0.08)	-2.17 (0.25)	0.72 (0.10)	25	0.97	-
0.15 М ДСН, 5 % 1- бутанола	0.81 (0.12)	0.23 (0.08)	-0.26 (0.10)	-0.60 (0.09)	-2.16 (0.26)	0.64 (0.11)	25	0.96	-

При сопоставлении коэффициентов уравнения (2), полученных в данной работе, и литературных данных видно, что при количестве экспериментальных точек больше 20 наблюдается согласие между нашими данными и литературными. При меньшем количестве точек, несмотря на высокие значения коэффициентов корреляции между предсказанными и экспериментальными значениями коэффициентов распределения, коэффициенты уравнения (2) часто не согласуются с литературными данными, что подтверждается низкими значениями квадратов коэффициентов корреляции между литературными данными и коэффициентами уравнения (1), полученными нами (см. $R^2_{лит.}$ в табл. 4). Для систем 1-октанол-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода и гептан-вода абсолютные значения коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации, рассчитанные с использованием тестовых веществ, выбранных нами, соответствуют литературным данным в пределах неопределенности значений коэффициентов. Исключение составляют данные о коэффициентах уравнения (2) для системы ДСН-вода, представленные в работе [54]. Различаются также знаки для коэффициента s , полученные в работе [55] и работах [25, 29, 53, 54].

Анализ графиков остатков для хроматографических систем, системы 1-октанол-вода, гептан-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода указывают на отсутствие систематических зависимостей остатков от измеренных значений независимой переменной, что говорит об адекватности построенных моделей. Наименьший разброс предсказанных и экспериментальных значений наблюдается для хроматографических систем и системы 1-октанол-вода, что, возможно, связано с более высокой точностью их определения.

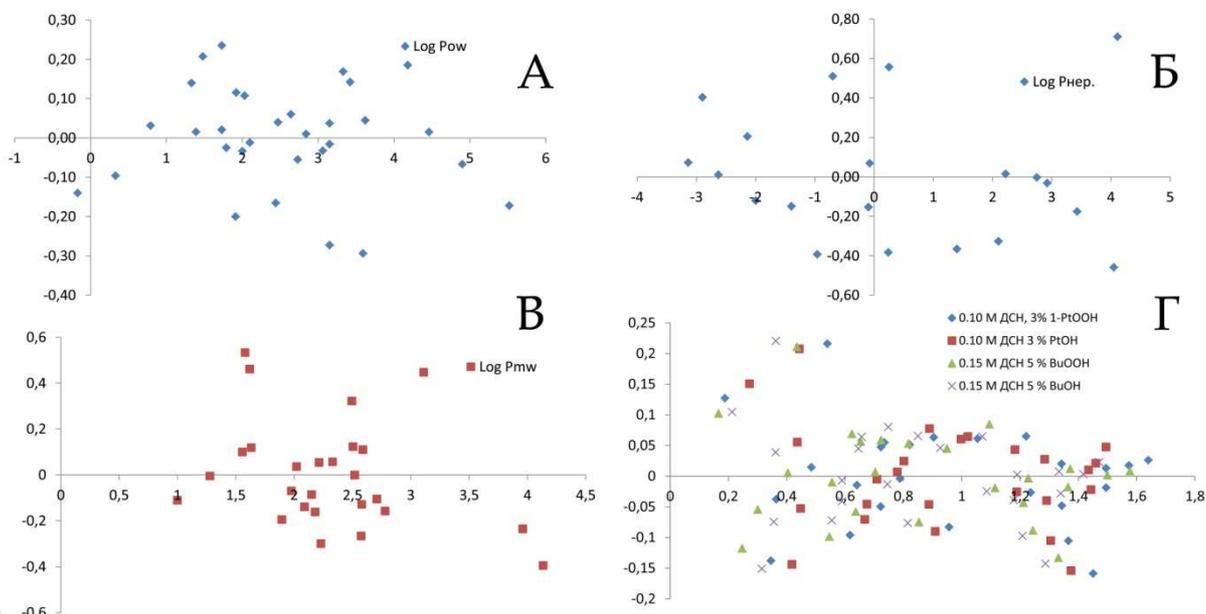


Рис. 1. Графики остатков для предсказанных и экспериментальных значений логарифмов констант распределения в системе 1-октанол-вода (А), гептан-вода (Б), мицеллярная псевдофаза ДСН-вода и логарифмов факторов удерживания для 4-х хроматографических систем (Г).

Сравнение свойств исследованных систем

На рис. 2 представлена гистограмма коэффициентов уравнения (2) для мицеллярных хроматографических систем, двухфазных систем 1-октанол-вода и гептан-вода, псевдофазной системы ДСН-вода. Ранее нами указывалось, что при интерпретации коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации необходимо учитывать что, во-первых, они представляют разницу в свойствах двух фаз, а, во-вторых, коэффициенты a и b , характеризуют разницу в основности и кислотности двух фаз, соответственно. При этом отрицательные коэффициенты указывают на сдвиг равновесия распределения в сторону водной фазы.

Анализируя гистограмму (рис. 2), можно сделать вывод, что полярность 1-октанола, гептана, мицеллярной псевдофазы додецилсульфата натрия, а также октадецилсиликагеля модифицированного, компонентами подвижной фазы в условиях МЖХ, меньше, чем полярность воды (значения коэффициента s отрицательные). При этом, как и следовало ожидать, наибольшая разница в полярности двух фаз наблюдается для системы гептан-вода. Интересно, что разница в полярности стационарной и подвижной фазы в МЖХ меньше, чем между мицеллярной псевдофазой ДСН и водой, что, скорее всего, обусловлено близкой полярностью мицелл в объеме водной фазы и модифицированной мономерами ПАВ поверхности стационарной фазы, на которой формируются так называемые гемимицеллы.

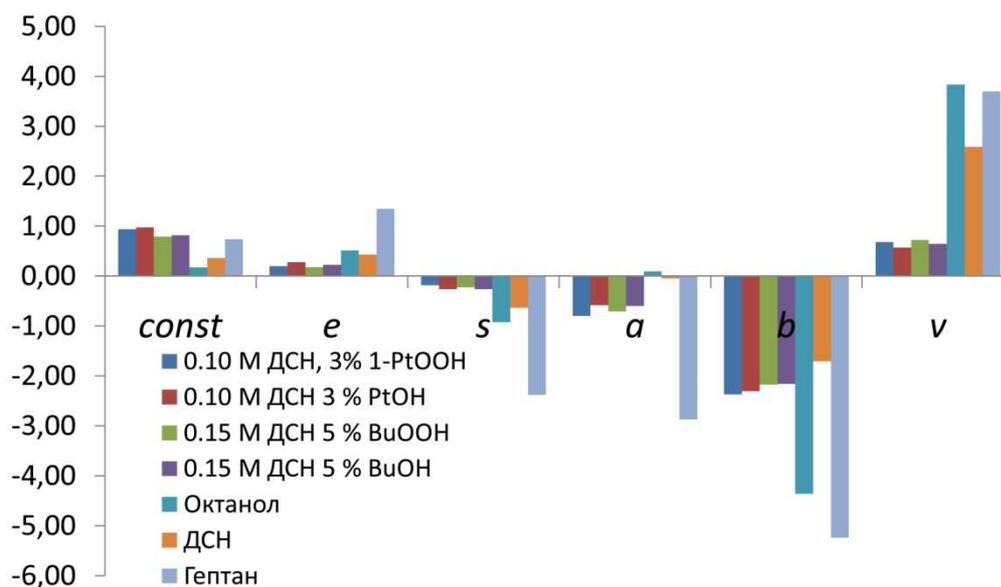


Рис. 2. Гистограмма коэффициентов уравнения (1) для хроматографических систем, системы 1-октанол-вода, гептан-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода.

Наименьшую способность выступать донором ($b = -5.24$) и акцептором водородной связи ($a = -2.87$) показывает гептан, и соответственно вещества, способные к образованию водородных связей, лучше распределяются в водную фазу. Низкую способность выступать донором водородной связи по сравнению с водой показывают все модифицированные стационарные фазы, а также 1-октанол. Это связано с отсутствием доноров водородной связи у октадецилсиликагеля, а также анионов ДСН, а также наличием у каждой молекулы воды двух атомов водорода – потенциально способных быть донорами. Меньшее различие для распределения мицеллярная псевдофаза ДСН-вода обусловлено наличием гидратированной поверхности в мицеллах ДСН. С другой стороны способность выступать акцептором водородной связи оказалась практически одинаковой у воды, 1-октанола и мицеллярной псевдофазы ДСН. Такое сходство свойств 1-октанола и мицеллярной псевдофазы ДСН может объяснять корреляции между логарифмами констант распределения в этих двух системах, установленные для веществ конгенериков [9]. Большее различие в способности выступать акцептором водородной связи наблюдается между стационарной и подвижной фазой в МЖХ (рис. 2).

Наибольший вклад в распределение органических веществ и их удерживание оказывает размер молекулы. Коэффициент v учитывает энергию, необходимую на образование полости внутри фазы. Очевидно, что межмолекулярные взаимодействия между молекулами растворителя значительно слабее в гептане, 1-октаноле, а также в гидрофобном ядре мицеллы, чем в воде, что способствует распределению больших гидрофобных молекул. Разница между свойствами стационарной и подвижной фазы в МЖХ в этом случае менее выражена. Это можно объяснить значительным вкладом прямого распределения гидрофобных веществ между мицеллами подвижной фазы и модифицированной стационарной фазой без перехода в объемную (водную) часть подвижной фазы при хроматографическом процессе.

Более детальное сопоставление свойств хроматографических систем, в которых подвижные фазы на основе додецилсульфата натрия модифицированы спиртами или кислотами, показывает, что разница в полярности стационарной и подвижной фазы при использовании кислот в качестве модификаторов мицеллярных элюентов ниже, чем при использовании спиртов. Однако, образование полостей в стационарной фазе более выгодно при использовании кислот, что способствует большему удерживанию гидрофобных веществ. Разница в способности стационарной и мицеллярной подвижной фазы, модифицированной спиртом или кислотой с одинаковым числом углеродных атомов, выступать донором водородной связи отсутствует. В то же время присутствие кислот в подвижной фазе увеличивает разницу в способности стационарной и подвижной фазы быть акцептором водородной связи. В общем, несмотря на схожесть свойств хроматографических систем, модифицированных спиртами и кислотами, можно утверждать, что селективность разделения веществ, которую они обеспечивают, должна отличаться. Сопоставляя коэффициенты уравнения (1) для хроматографических систем, модифицированных 1-пентанолом/пентановой кислотой и 1-бутанолом/бутановой кислотой, можно сделать вывод, что их абсолютные значения уменьшаются с увеличением числа углеродных атомов в молекуле модификатора, что способствует уменьшению удерживания веществ.

Выводы

Линейные зависимости энергий сольватации представляют полезный инструмент для изучения распределения веществ в истинных двухфазных и псевдофазных системах, а также для характеристики хроматографических систем с мицеллярными подвижными фазами. Выбранный в работе набор тестовых веществ позволяет получать адекватные значения коэффициентов для линейных зависимостей энергий сольватации и интерпретировать их химический смысл. Линейные зависимости энергий сольватации с высокой точностью описывают экспериментальные данные для различных систем, изученных в работе, однако их использование требует знания дескрипторов для исследуемых молекул. При этом только два из них (E и V) могут быть рассчитаны теоретически, что затрудняет использование линейных зависимостей энергий сольватации для предсказания физико-химических свойств новых веществ. В нашем следующем докладе «Выбор дескрипторов для построения эмпирических количественных зависимостей структура-свойство» будет представлен альтернативный подход решения задачи моделирования характеристик распределения веществ в различных системах и их удерживания в жидкостной хроматографии.

Литература

- [1] M. Vitha, P.W. Carr, J. Chromatogr. A, 1126 (2006) 143-194.
- [2] R. Kaliszan, P. Wiczling, M.J. Markuszewski, M.A. Al-Haj, J. Chromatogr. A, 1218 (2011) 5120-5130.
- [3] K. Héberger, J. Chromatogr. A, 1158 (2007) 273-305.
- [4] R. Kaliszan, Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 107 (2007) 3212-3246.

- [5] M.H. Abraham, A. Ibrahim, A.M. Zissimos, *J. Chromatogr. A*, 1037 (2004) 29-47.
- [6] M.J. Kamlet, R.W. Taft, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1979) 337-341.
- [7] О.П. Бойченко, А.Ю. Сидоренко, В.В. Марков, Л.П. Логінова, *ВісникХарк. нац. ун-ту, СеріяХімія.*, 895 (2010) 82-92.
- [8] A. Leo, C. Hansch, *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*, Wiley, New York, 1979.
- [9] A. Voichenko, L. Dung, L. Loginova, *J. Solution Chem.*, 40 (2011) 968-979.
- [10] Я.И. Коренман, *Коэффициенты распределения органических соединений: справочник*, ИПЦ Воронежского государственного университета, Воронеж, 1992.
- [11] N. El Tayar, R.S. Tsai, B. Testa, P.A. Carrupt, A. Leo, *J. Pharm. Sci.*, 80 (1991) 590-598.
- [12] A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 71 (1971) 525-616.
- [13] E. Fuguet, C. Ràfols, E. Bosch, M. Rosés, *Langmuir*, 19 (2002) 55-62.
- [14] P. Camilleri, S.A. Watts, J.A. Boraston, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1988) 1699-1707.
- [15] C.-E. Lin, W.-C. Lin, W.-C. Chiou, *J. Chromatogr. A*, 722 (1996) 333-343.
- [16] A.S. Kord, J.K. Strasters, M.G. Khaledi, *Anal. Chim. Acta*, 246 (1991) 131-137.
- [17] A. Senz, H.E. Gsponer, *J. Colloid Interface Sci.*, 195 (1997) 94-100.
- [18] V. Pino, F.J. Conde, J.H. Ayala, A.M. Afonso, V. González, *J. Chromatogr. A*, 1099 (2005) 64-74.
- [19] A. Leo, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1983) 825-838.
- [20] B.N. Woodrow, J.G. Dorsey, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 2812-2820.
- [21] T. Saitoh, N. Ojima, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, *Microchim. Acta*, 106 (1992) 91-99.
- [22] K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux, *Sep. Sci. Technol.*, 25 (1990) 369-395.
- [23] E. Pramauro, G. Saini, E. Pelizzetti, *Anal. Chim. Acta*, VOL. 166 (1984) 233-241.
- [24] A. Berthod, M.C. García-Alvarez-Coque, *Micellar Liquid Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Basel, 2000.
- [25] M.F. Vitha, A.J. Dallas, P.W. Carr, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 5050-5062.
- [26] F. Mutelet, M.H. Guermouche, M. Rogalski, *Chromatographia*, 57 (2003) 729-733.
- [27] K.A. Kelly, S.T. Burns, M.G. Khaledi, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 6057-6062.
- [28] H. Fujiwara, K. Kanzaki, T. Kano, A. Kimura, K. Tanaka, Y.-Z. Da, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 736-737.
- [29] M.H. Abraham, H.S. Chadha, J.P. Dixon, C. Rafols, C. Treiner, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1995) 887-894.
- [30] D.W. Armstrong, G.Y. Stine, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2962-2964.
- [31] F.P. Tomasella, L.J. Cline Love, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1315-1319.
- [32] M.A. García, J.C. Díez-Masa, M.L. Marina, *J. Chromatogr. A*, 742 (1996) 251-256.
- [33] J. Sangster, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8 (1989) 1111-1230.
- [34] M.L. Marina, S. Vera, A.R. Rodriguez, *Chromatographia*, 28 (1989) 379-384.

- [35] P. Ruelle, *Chemosphere*, 40 (2000) 457-512.
- [36] A. Mohamed, A.-S.M. Mahfoodh, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 287 (2006) 44-50.
- [37] E. Pramauro, E. Pelizzetti, *Anal. Chim. Acta*, 154 (1983) 153-158.
- [38] W.A. Massad, P. Reposi, G.A. Argъello, *J. Colloid Interface Sci.*, 255 (2002) 189-194.
- [39] A. Berthod, A. Roussel, *J. Chromatogr. A*, 449 (1988) 349-360.
- [40] M.A. Garcia, S. Vera, M.L. Marina, *Chromatographia*, 32 (1991) 148-154.
- [41] Справочник химика. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления., Химия, Ленинград, 1967.
- [42] T.W. Stephens, N.E. De La Rosa, M. Saifullah, S. Ye, V. Chou, A.N. Quay, W.E. Acree Jr, M.H. Abraham, *Fluid Phase Equilib.*, 308 (2011) 64-71.
- [43] L.M. Sprunger, S.S. Achi, R. Pointer, B.H. Blake-Taylor, W.E. Acree Jr, M.H. Abraham, *Fluid Phase Equilib.*, 286 (2009) 170-174.
- [44] M.H. Abraham, H.S. Chadha, J.P. Dixon, C. Rafols, C. Treiner, *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2*, (1997) 19-24.
- [45] J. Jiskra, H.A. Claessens, C.A. Cramers, R. Kaliszan, *J. Chromatogr. A*, 977 (2002) 193-206.
- [46] M. Roses, D. Bolliet, C.F. Poole, *J. Chromatogr. A*, 829 (1998) 29-40.
- [47] L.M. Sprunger, S.S. Achi, W.E. Acree Jr, M.H. Abraham, A.J. Leo, D. Hoekman, *Fluid Phase Equilib.*, 281 (2009) 144-162.
- [48] C. West, E. Lesellier, *J. Chromatogr. A*, 1115 (2006) 233-245.
- [49] M.J. Kamlet, R.M. Doherty, M.H. Abraham, Y. Marcus, R.W. Taft, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5244-5255.
- [50] R. Lu, J. Sun, Y. Wang, H. Li, J. Liu, L. Fang, Z. He, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 5190-5198.
- [51] A. Wang, L.C. Tan, P.W. Carr, *J. Chromatogr. A*, 848 (1999) 21-37.
- [52] M.F. Vitha, A.J. Dallas, P.W. Carr, *J. Colloid Interface Sci.*, 187 (1997) 179-183.
- [53] F.H. Quina, E.O. Alonso, J.P.S. Farah, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 11708-11714.
- [54] S. Yang, M.G. Khaledi, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 499-510.
- [55] L. Sprunger, W.E. Acree Jr, M.H. Abraham, *J. Chem. Inf. Model.*, 47 (2007) 1808-1817.
- [56] M. Gil-Agustí, J. Esteve-Romero, M.H. Abraham, *J. Chromatogr. A*, 1117 (2006) 47-55.
- [57] M.A. García, M.F. Vitha, M.L. Marina, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 23 (2000) 873-895.
- [58] M.A. García, M.F. Vitha, J. Sandquist, K. Mulville, M.L. Marina, *J. Chromatogr. A*, 918 (2001) 1-11.

ВЫБОР ДЕСКРИПТОРОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУРА-СВОЙСТВО

Марков В.В., Бойченко А.П., Логинова Л.П.

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина

SELECTION OF DESCRIPTORS FOR NON-EMPIRICAL QUANTITATIVE STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS CONSTRUCTION

Markov V.V., Boichenko A.P., Loginova L.P.

Department of Chemical Metrology, Kharkiv V.N. Karazin National University, Svoboda sq., 4, Kharkiv 61022, Ukraine

Many branches of modern physical, analytical chemistry and chemical technology need possibility to predict properties of compounds related with their distribution between phases. Many methods based on partition in the wide sense — list includes chromatographic retention, partition in extraction, solubilization by surfactants micelles during sample preparation. For modeling of such processes linear multivariate structure — property relationships are used. But often then rely on some empirical properties of compound. It makes modeling of the experiment with newly synthesized compounds rather difficult. So needed method of structure-property relationships which based only on pure theoretical data and can be adapted for describing of new properties.

For constructing of such models molecular descriptors are used. Descriptor is a result of computational or logic procedure converting information about molecule to number or result of standard experiment which can be used for the further computations. Huge amount of descriptors are exist, so some advanced method is needed to select few of them resulting in good relationship.

Genetic algorithm was used for the constructing of relationship. It gives reasonably good relationship in reasonable time. For constructing the best possible correlation optimized brute-force search was used.

Obtained relationships were analyzed and their nature was studied. Generally partition of compounds in two-phase and nanodisperse systems adequately approximated by relationships based on charge distribution, presence of some functional groups and bonds properties. Relationship containing 9 descriptors was selected.

Such relationships give R^2 0.94 for micellar liquid chromatography retention of test set compounds, 0.97 for two-phase systems and 0.87 for micellar system partition.

Validation was provided for 375 compounds of different classes set. Gas — chloroform partition described well by proposed relationship.

Введение

Количественные зависимости структура-свойство (quantitative-structure property relationships, QSPR) основаны на предположении, что структура молекулы (геометрические, стерические, электронные свойства) имеет особенности, которые связаны с физическими, химическими или биологическими свойствами и могут быть выражены посредством одного или нескольких числовых дескрипторов. Попытки построить количественные зависимости структура-биологическая активность (quantitative-structure activity relationships, QSAR) начали предприниматься более ста лет назад[1]. Основателем современного QSAR, который впервые систематически исследовал возможность моделирования как биологической активности, так и химических свойств молекул, с использованием дескрипторов, считают Ганча[2-5].

Различают два основных подхода к выбору дескрипторов для построения QSPR. Первый, механистический, базируется на априорном выборе дескрипторов, основываясь на известных данных об изучаемом свойстве и наиболее важных структурных особенностях изучаемых молекул. Второй, статистический, основан на предположении, что выбор дескрипторов не должен производиться субъективно. Для построения моделей и выбора наиболее адекватных дескрипторов используются различные хемометрические методы. При использовании механистического подхода выбор дескрипторов в большинстве случаев проводят из не очень большого набора чаще всего экспериментально определенных дескрипторов (константа распределения в системе 1-октанол-вода, полярность/поляризуемость и т.д.), а использование статистического подхода предполагает выбор наиболее адекватных дескрипторов из нескольких тысяч теоретически рассчитанных. К преимуществам статистического подхода можно отнести отсутствие субъективного фактора при выборе дескрипторов, а также возможность рассчитать дескрипторы для еще не синтезированных молекул, а следовательно и оценить их физико-химические свойства или предсказать биологическую активность. В настоящее время для построения QSAR и выбора теоретических дескрипторов используют целый ряд мощных алгоритмов: нейронные сети различного типа, анализ главных компонент, множественный регрессионный анализ и т.д., а также их различные комбинации [6-8].

Характеристики распределения органических веществ в различных двухфазных системах являются фундаментальными физико-химическими параметрами, которые необходимы для разработки методов химического анализа, проектирования технологических процессов и т.п. Однако их экспериментальное определение часто затруднено отсутствием достаточного количества реагента и его недостаточной чистотой, трудоемкостью и длительностью стандартной «shakeflask» процедуры[9]. Кроме того в последнее время большой интерес представляет исследование распределения веществ между водной фазой и наноразмерными лиофильными дисперсиями, например мицеллярными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), в которых невозможно физически разделить водную фазу и мицеллярную псевдофазу[10-13]. Характеристики двухфазного распределения также связаны с параметрами удерживания в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии, где стационарную фазу часто рассматривают как жидкий слой парафина.

Наибольшее распространение при моделировании характеристик распределения и удерживания в хроматографии получили линейные зависимости энергий сольватации (linear solvation energy relationships, LSER). Однако эмпирическая природа дескрипторов этой механистической модели часто ограничивает ее применение.

В этой работе мы попытались при помощи генетического алгоритма и оптимизированного метода полного перебора выбрать теоретические дескрипторы для построения линейных моделей, описывающих характеристики распределения ряда тестовых веществ в различных системах.

Тестовые вещества

В качестве набора тестовых веществ использовали приведенные в работе [14] данные о константах распределения 375 веществ для систем газ-хлороформ

и вода-хлороформ. На рис. 1 и 2 приведены гистограммы распределения логарифмов констант тестовых веществ для двух систем.

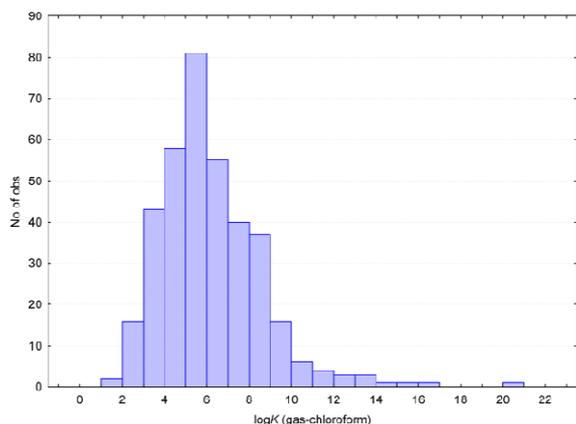


Рисунок 1. Гистограмма распределения логарифмов констант распределения тестовых веществ в системе газ-хлороформ

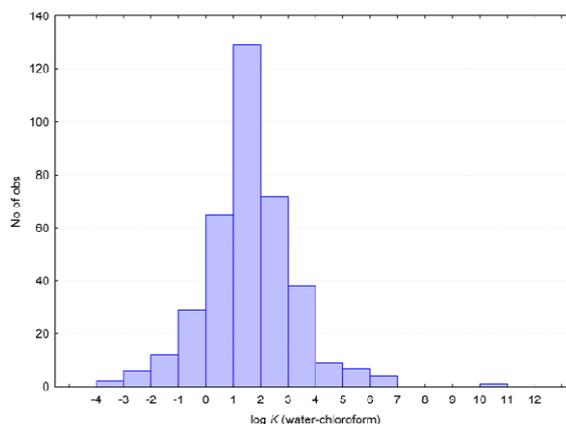


Рисунок 2. Гистограмма распределения логарифмов констант распределения тестовых веществ в системе вода-хлороформ

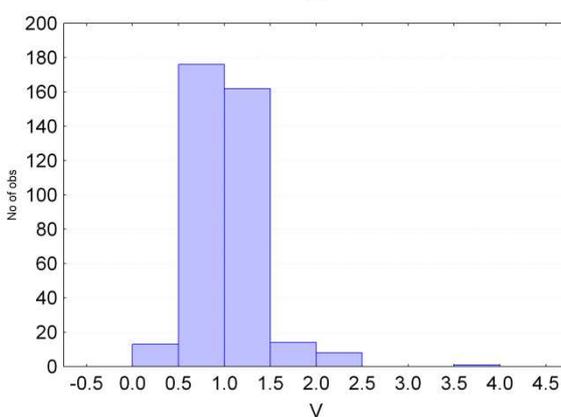
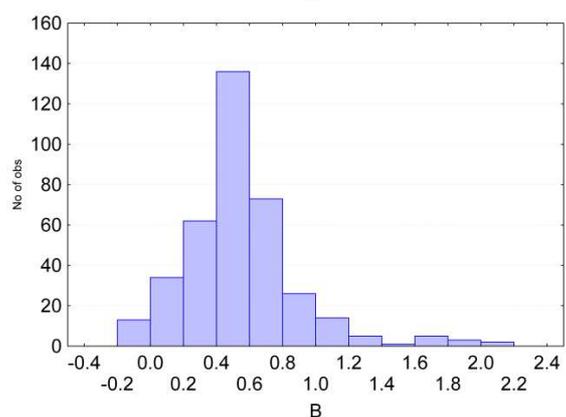
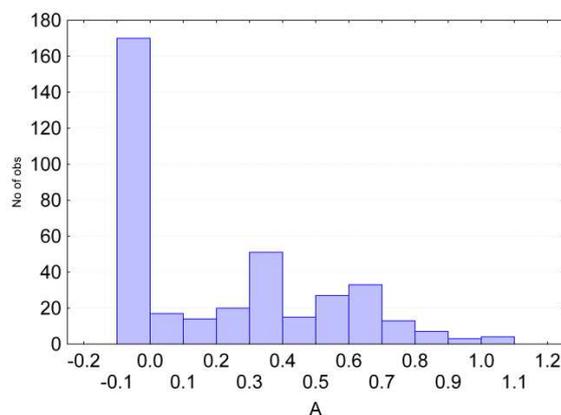
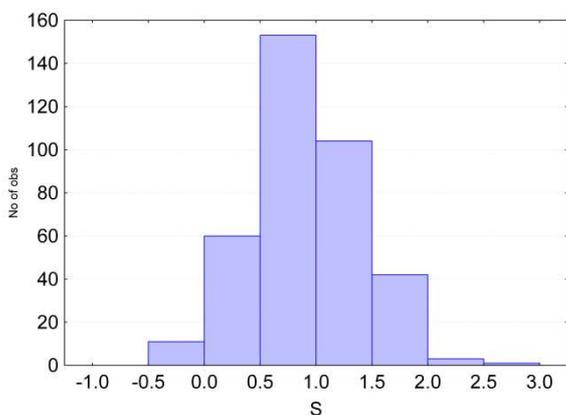


Рисунок 3. Гистограммы распределения дескрипторов линейных зависимостей энергий сольватации тестовых веществ

Диапазон значений логарифмов констант распределения очень широкий и составляет более 10 порядков для обеих систем, что говорит о репрезентативности выбранного набора веществ для поиска дескрипторов. На рис. 3 представлены гистограммы, отражающие диапазон изменения свойств веществ в терминах таких дескрипторов линейных зависимостей энергий сольватации как полярность/полярзуемость (S), способность выступать донором водородной связи (A), способность быть акцептором водородной связи

(*B*), объем МакГована (*V*), отражающий размер молекулы. В наборе исследуемых молекул представлены в значительном количестве молекулы с различными свойствами. Значения каждого из дескрипторов охватывают практически весь известный диапазон их изменения.

Программное обеспечение и базы данных

Полученные данные обрабатывались в Excel 2002. Оптимизация геометрии молекул тестовых соединений проводилась в программном пакете ChemOffice 2005 (<http://www.cambridgesoft.com/software/ChemOffice/>) с использованием модуля GAMESS (<http://www.msg.ameslab.gov/gamess/>) полуэмпирическим методом PM3. Реализация генетического алгоритма проводилась на языке программирования Python 2 (<http://www.python.org>) с использованием модулей SciPy (<http://www.scipy.org>) и Pyevolve (<http://pyevolve.sourceforge.net/>).

Генетический алгоритм

Начало генетических алгоритмов было положено в середине 50-х годов XX века, когда Барицелли (биолог) [15, 16] и Фрайзер (программист) [17] начали применение компьютерных моделей для изучения процессов эволюции и селекции. Как оказалось задача эволюции – поиск приспособленных к данной среде обитания организмов среди огромного количества возможных комбинаций соответствует одной из важнейших технологических и научных задач – поиску оптимального решения. Поэтому генетические алгоритмы, в которых реализуются методы, основанные на моделировании эволюции, стали часто использоваться при обработке больших массивов данных. В генетических алгоритмах используют биологическую терминологию. Так хромосома – это цепочка, которая состоит из упорядоченной последовательности генов. Гены могут располагаться в различных позициях строки, который называют локусами хромосомы, и принимать различные значения, называемые аллелями. Биологический термин генотип это полный набор хромосом, который характеризует данную особь (часто особь характеризуется одной хромосомой).

Для использования генетического алгоритма в практических задачах необходимо задать некоторую меру качества для каждой особи. Для этой цели используется функция приспособленности.

Вначале генетический алгоритм случайным образом генерирует начальную популяцию особей, размер которой задается изначально. Работа генетического алгоритма, которая заключается в формировании новых популяций, продолжается до выполнения заданного числа поколений или другого критерия остановки. Формирование новой популяции происходит в соответствии с отбором пропорционально приспособленности, мутации и кроссоверу. Кроссовер заключается в разбиении случайным образом n особей на $n/2$ пар. Затем случайным образом выбирается одна из точек разрыва особи. Каждая из родительских структур разрываются на два сегмента по этой точке. Затем, соответствующие сегменты различных родителей склеиваются и получают два генотипа потомков. После завершения стадии кроссовера выполняются операторы мутации. При этом в строке, которая подвергается мутации, каждый элемент строки с заданной вероятностью меняется на случайный. После кроссовера и мутации новая популяция заменяет старую и завершается цикл одного поколения.

Нами были оптимизированы такие параметры генетического алгоритма, как вероятность мутаций и размер популяции. На рис. 1 приведена типичная зависимость функции приспособленности от номера поколения для генетического алгоритма с вероятностью мутаций 0.01 и размером популяции 1000. На нем видно постепенное закономерное увеличения приспособленности, которая в нашем случае пропорциональна качеству описания экспериментальных данных линейной мультипараметрической моделью.

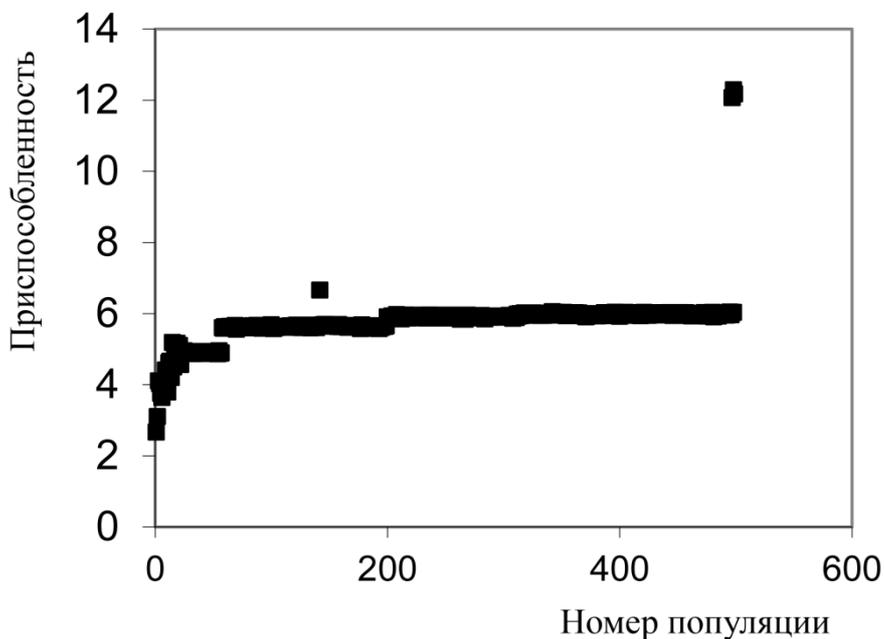


Рисунок 4. Зависимость функции приспособленности от номера поколения для генетического алгоритма с вероятностью мутаций 0.01 и размером популяции 1000 особей.

Оптимизированный алгоритм полного перебора

Перебор всех возможных комбинаций дескрипторов при поиске мультипараметрических моделей является наиболее общим подходом, однако вычислительная сложность полного перебора всех возможных сочетаний растет экспоненциально с увеличением числа дескрипторов в наборе, что в большинстве случаев приводит к необходимости использовать слишком дорогие вычислительные мощности. Суть оптимизации алгоритма состояла в пошаговом увеличении количества дескрипторов в наборе на основании отсеивания заведомо неоптимальных сочетаний дескрипторов. Для перехода от набора из n дескрипторов к $(n+1)$ выполнялись такие действия:

1. Формируются все возможные сочетания из n дескрипторов
2. Полученный список сочетаний сортируется по качеству описания. В качестве такого критерия использовался коэффициент корреляции.
3. Из списка выделяются m сочетаний, наиболее адекватно, описывающих изучаемую характеристику. В работе мы использовали значение m равное 200, т.к. дальнейшее увеличение m не приводило к изменению результатов расчета.
4. Формируются все возможные сочетания из набора из усеченного списка, полученного в п.3 и единичного дескриптора из списка всех возможных дескрипторов. Полученный список сочетаний можно снова ввести в данный алгоритм

Сложность такого алгоритма растет линейно с увеличением числа дескрипторов.

Результаты и обсуждение

Оптимальный набор дескрипторов отбирали, анализируя наборы, полученные в результате работы генетического алгоритма и оптимизированного алгоритма полного перебора. В табл. 1 приведены коэффициенты парной корреляции для 13 отобранных дескрипторов.

Таблица 1.

	nROH	X1v	X2v	MAX DP	nBnz	nHBonds	Ms	TIC0	X1sol	H-050	F01 [C-C]	nX	RBF
nROH	1.00												
X1v	0.24	1.00											
X2v	0.13	0.82	1.00										
MAXDP	0.28	0.29	0.09	1.00									
nBnz	-0.13	0.20	0.04	0.16	1.00								
nHBonds	0.21	0.12	0.05	0.17	0.10	1.00							
Ms	0.16	-0.26	-0.10	0.35	-0.14	0.12	1.00						
TIC0	0.35	0.70	0.26	0.55	0.15	0.21	-0.16	1.00					
X1sol	0.24	0.85	0.46	0.45	0.40	0.21	-0.19	0.90	1.00				
H-050	0.40	0.11	0.04	0.31	0.14	0.30	0.15	0.29	0.19	1.00			
F01[C-C]	0.29	0.64	0.25	0.33	0.63	0.17	-0.35	0.70	0.81	0.24	1.00		
nX	-0.09	0.09	0.29	-0.08	-0.12	-0.07	0.37	-0.26	-0.08	-0.16	-0.27	1.00	
RBF	0.26	0.11	-0.02	0.33	-0.15	0.06	0.03	0.27	0.10	0.02	0.05	-0.25	1.00

На основании анализа табл. 1 выбрано 9 дескрипторов, которые показали низкие парные коэффициенты корреляции, а следовательно они отражают различные свойства изучаемых молекул: RBF(доля связей, которые позволяют вращение), nX(число атомов галогенов), F01[C-C](частота связей C-C), H-050(число атомов водорода, связанных с гетероатомами), X1sol(индекс сольватации), Ms(средняя электротопологическая постоянная), nHBonds(число внутримолекулярных водородных связей), MAXDP(максимальная электротопологическая вариация), nROH (число гидроксильных групп).

С использованием этого набора дескрипторов получено следующее уравнение, которое описывает распределение веществ различных классов в системе газ-хлороформ (в скобках приведено стандартное отклонение): $\text{Log } K = -4.09(0.61)\text{RBF} - 0.76(0.05)\text{nX} - 0.10(0.016)\text{F01[C-C]} + 0.44(0.05)(\text{H-050}) + 1.39(0.03)\text{X1sol} + 0.28(0.08)\text{Ms} - 0.49(0.17)\text{nHBonds} + 0.20(0.04)\text{MAXDP} - 0.12(0.09)\text{nROH} - 0.25(0.23)$; $R=0.96$. В наших дальнейших работах будет проанализирован физико-химический смысл коэффициентов и сопоставлены свойства различных двухфазных систем. На рис. 5 приведена зависимость предсказанных значений логарифмов констант распределения веществ в системе газ-хлороформ.

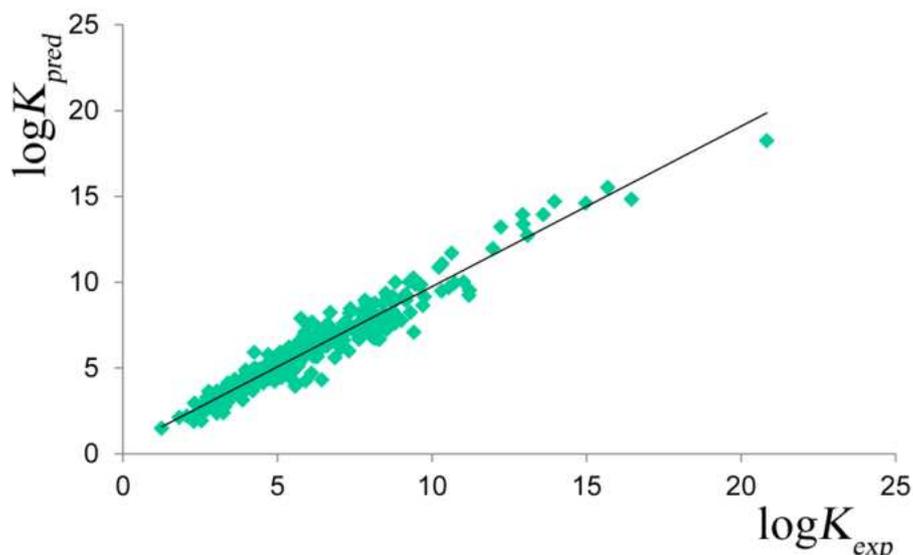


Рисунок 5. Зависимость предсказанных значений логарифмов констант распределения 375 веществ в системе газ-хлороформ от соответствующих экспериментальных значений.

Коэффициенты этой модели оказались значащими, а описание экспериментальных данных удовлетворительным. Для валидации модели мы использовали набор из 33 веществ различного строения. Для 26 из них нами были получены данные об удерживании в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии с мицеллярными элюентами на основе додецилсульфата натрия (ДСН), модифицированные бутановой кислотой, 1-бутанолом, пентановой кислотой или 1-пентанолом; для 31 вещества найдены данные о распределении в системе 1-октанол-вода, для 26 – в системе мицеллярная псевдофаза ДСН-вода. Более подробная информация о веществах и их список приведены в нашем докладе «Линейные зависимости энергий сольватации для моделирования распределения органических веществ в двухфазных и псевдофазных системах, и удерживания в жидкостной хроматографии».

Выбранные дескрипторы позволили построить зависимости, которые удовлетворительно описали хроматографическое удерживание, распределение веществ в системах 1-октанол-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода, 1-гептан-вода (рис. 6).

Необходимо отметить, что более высокие значения коэффициентов корреляции между предсказанными и экспериментальными значениями наблюдаются для хроматографических системах и системы 1-октанол вода, что возможно связано с меньшей неопределенностью использованных значений логарифмов констант распределения и факторов удерживания.

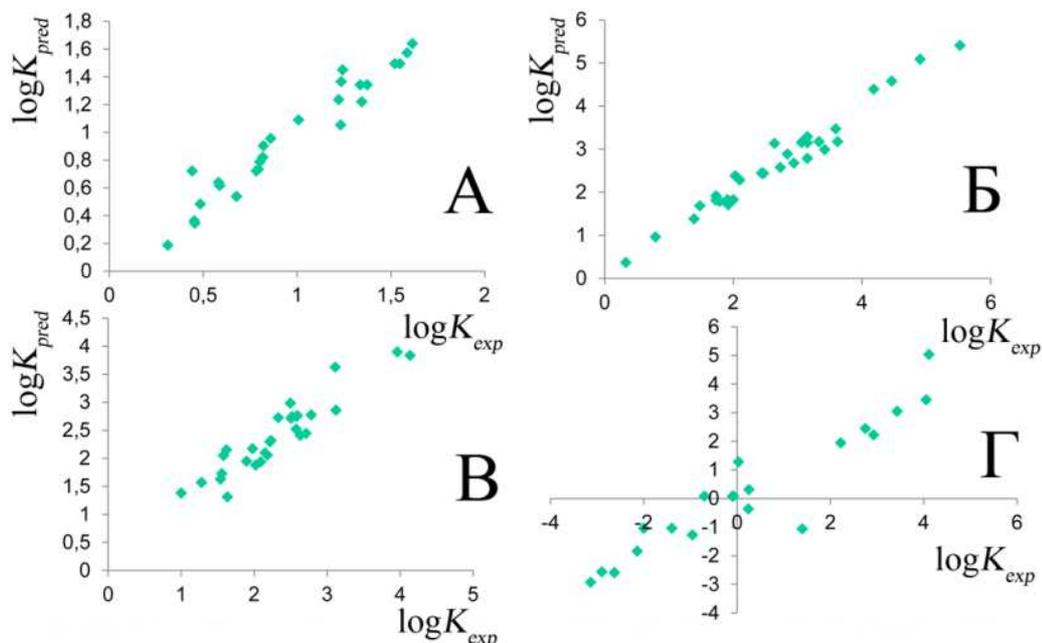


Рисунок 6. Зависимость предсказанных значений логарифмов констант распределения веществ в системах (А) мицеллярная хроматографическая система с подвижной фазой 0.10МДСН 3% (по объему) пентановой кислоты; (Б) 1-октанол-вода; (В) мицеллярная псевдофаза ДСН-вода; (Г) гептан-вода от соответствующих экспериментальных значений.

Выводы

Таким образом, на основании результатов отбора расчетных дескрипторов методами генетического алгоритма и оптимизированного метода полного перебора был найден набор дескрипторов, который адекватно описывает распределение веществ в различных двухфазных, псевдофазных и хроматографических системах.

Литература

- [1] C. Selassie, R.P. Verma, D.J. Abraham, History of Quantitative Structure–Activity Relationships, in: Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [2] C. Hansch, P.P. Maloney, T. Fujita, R.M. Muir, Nature, 194 (1962) 178-180.
- [3] C. Hansch, R.M. Muir, T. Fujita, P.P. Maloney, F. Geiger, M. Streich, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2817-2824.
- [4] T. Fujita, J. Iwasa, C. Hansch, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 5175-5180.
- [5] C. Hansch, T. Fujita, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 1616-1626.
- [6] K.Z. Myint, X.Q. Xie, International Journal of Molecular Sciences, 11 (2010) 3846-3866.
- [7] W.A. Warr, Methods in molecular biology (Clifton, N.J.), 672 (2011) 1-37.
- [8] O. Taboureau, Methods in molecular biology (Clifton, N.J.), 618 (2010) 77-86.
- [9] A.P. Boichenko, L.P. Loginova, A.U. Kulikov, A.L. Iwashchenko, M.N. Galat, Ukr. Bioorg. Acta, 2 (2007) 3-16.
- [10] A. Boichenko, L. Dung, L. Loginova, J. Solution Chem., 40 (2011) 968-979.
- [11] B. Zhao, L. Zhu, W. Li, B. Chen, Chemosphere, 58 (2005) 33-40.
- [12] A. Mohamed, A.-S.M. Mahfoodh, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 287 (2006) 44-50.

- [13] M. Atanacković, M. Poša, H. Heinle, L. Gojković-Bukarica, J. Cvejić, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 72 (2009) 148-154.
- [14] L.M. Sprunger, S.S. Achi, W.E. Acree Jr, M.H. Abraham, A.J. Leo, D. Hoekman, *Fluid Phase Equilib.*, 281 (2009) 144-162.
- [15] N. Barricelli, *Acta Biotheoretica*, 16 (1962) 69-98.
- [16] N.A. Barricelli, *Acta Biotheoretica*, 16 (1963) 99-126.
- [17] A.S. Fraser, *Australian Journal of Biological Science*, 10 (1957) 492-499.

THE SOLVENT EXTRACTION PROPERTIES OF TRIACYLATED ETHYLENEAMINES

**Bondareva S. O., Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A.,
Murinov Yu. I., and Afzaletdinova N. G.**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences
71 prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation*

INTRODUCTION

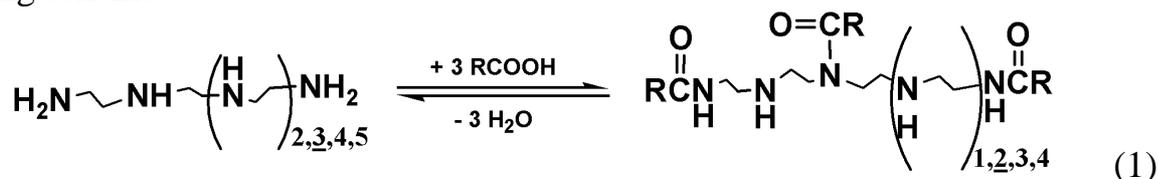
Bis-acylated ethyleneamines (or *bis*-amides) are used as intermediates for manufacturing of fabric softeners [1]. As a rule, nontoxic biodegradable *bis*-amides possess high thermal stability, they are easy to synthesize and their precursors are not expensive. However, the extraction abilities of *bis*-amides have not been employed yet. Meanwhile a variety of amide bidentate ligands have been often proposed for the solvent extraction of platinum group metals (PGMs), mainly due to their enhanced selectivity, faster kinetics, higher efficiency, and complete incinerability [2]. We have shown that *bis*-amides are quite efficient extractants for several nonferrous and noble metals [3–5] and recommended to use α,α' -branched fatty carboxylic acids as acylating acids because *bis*-amides with α,α' -branched substituents demonstrate less tendency toward formation of emulsions than *bis*-amides with linear substituents do.

The present study was undertaken to synthesize acylated ethyleneamines for PGMs extraction with a relatively high loading capacity and a low solubility in acid solutions. In order to reduce solubility of *bis*-acylated ethyleneamines we decided to incorporate one more carboxylic acid residual and synthesize triacylated ethyleneamines (TAEs). One may expect the hydrophobic properties of the reagent will increase and the additional solvation of the extracted species will take place.

METHODOLOGY

Reagents and apparatus

The precursors were a fraction of heavy polyamines, a fraction of higher isomeric acids $\sim C_{10,12,14}$ (Kaustik JSK, Sterlitamak, Russia), which were used as received, and narrow fractions of synthetic α,α' -branched fatty carboxylic acids: $C_{7,9,11}$ (80–100°C/2 mm Hg), $C_{9,11,13}$ (135–150°C/2 mm Hg), and $C_{13,15,17}$ (160–180°C/2 mm Hg). The synthesis was carried out under a nitrogen atmosphere with constant stirring and the removal of water released upon polyamine condensation with carboxylic acid. For amine: acid proportions of 1.0:3.0 (mol/mol) and a condensation temperature of 220 ± 10 °C TAEs were obtained with a suitable yield of 75–90% by the following scheme:



The TAEs obtained are well soluble in alcohols, aromatic hydrocarbons, and chloroform (0.1–0.5 mol/l) and are moderately soluble in saturated hydrocarbons (<0.1 mol/l). TAEs were identified by the strong amide I and amide II bands in the IR spectra and by the low-field peaks of the sp^2 -hybridized atoms of the amide groups in the ^{13}C NMR spectra (Table 1).

Table 1: IR and ^{13}C NMR spectra of synthesized TAEs

Reagent	Acylating acid	ν , cm^{-1}	Chemical shifts, ppm
I	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Et} \\ n=1,3,5 \end{array}$	1643– $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1537– $\delta(\text{NH})$	176.85-177.25 (group of signals) (NHC=O)
II	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Et} \\ n=3,5,7 \end{array}$	1639– $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1531– $\delta(\text{NH})$	176.90-177.20 (NHC=O)
III	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Me} \\ n=5,7,9 \end{array}$	1637– $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1533– $\delta(\text{NH})$	177.89-178.12 (NHC=O)
IV	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Et} \\ n=7,9,11 \end{array}$	1637– $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1533– $\delta(\text{NH})$	177.01-177.22 (NHC=O)

The electronic spectra were recorded on a Specord M40 spectrophotometer, the IR spectra of the films, on a Specord M80 instrument, and the ^{13}C NMR spectra, on a Bruker AM-300 instrument (CDCl_3 , TMS).

The extractant concentration was monitored by pH titration with an OP-211/1 pH-meter equipped with a combination glass electrode in 60% aqueous isopropanol (0.5 M NaClO_4).

The hydrolytic stability of TAE was examined in tests which involved equilibrating the organic solution of 5% TAE in n-octanol (10 ml) with 10 ml of 2.5 M sulfuric acid in a cell for a fixed time at $60.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ at a constant stirring velocity.

The diluents used were toluene and n-octanol, all of pure for analysis grade; n-octanol was added to the extraction system (15% v/v) to inhibit the appearance of a third phase. All other chemicals used were of chemically pure grade. The extractant diluted in 15% v/v n-octanol in toluene was pre-equilibrated with the same volume of HCl solution in the absence of metal ions. The metal stock solutions were prepared by dissolving the respective chloride salts in HCl solutions. Aged solutions of Rh(III) in 6 M HCl were kept for 10 years and diluted to the required HCl concentration. Experiments were performed at a room temperature ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) by shaking equal volumes of the pre-equilibrated organic phase and the HCl solution containing the required metal ions. The phase contact time was 2 minutes for nonferrous metals and 30 minutes for PGMs, it was sufficient to reach equilibrium. PGMs concentrations in the aqueous phases were determined spectrophotometrically with tin chloride, PGMs concentrations in organic phases were calculated by mass balance. Nonferrous metals in raffinates and backwashes were determined by EDTA titration.

RESULTS AND DISCUSSION

To optimize the performance characteristics of the extractants of this series, the length of the alkyl radicals was varied (Table 1). Then the extractants were tested for the distribution between the organic phase and 5 M hydrochloric acid. Figure 1 presents data for the extractants I-IV. Starting concentration of TAEs in the organic

phases was 0.05 M (corresponds to 100%) and 'n' is defined as number of washing runs.

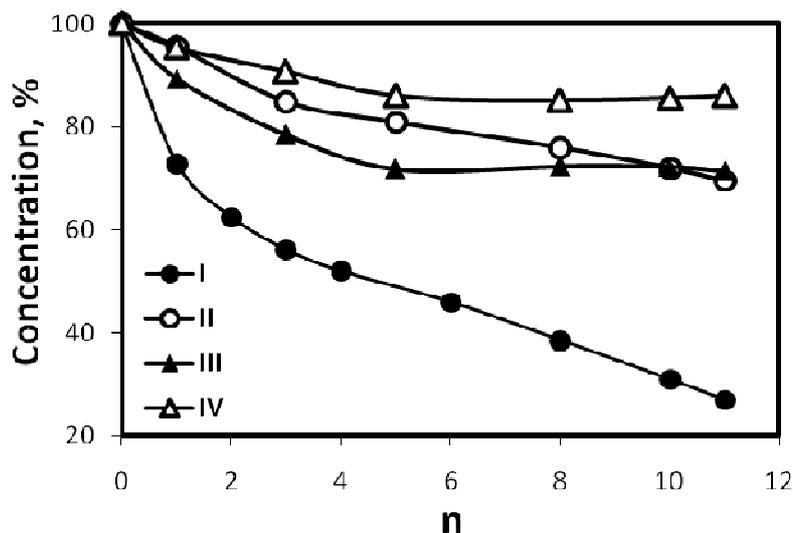


Figure 1: Distribution of reagents I-IV between the organic phase and 5 M HCl

An increase in the length of the branched alkyl radical significantly suppresses the transfer of TAEs to the aqueous phase. After 5 washings, the concentrations of III and IV became unchanged: no transfer of TAEs to the aqueous phase was observed. The initial part in the curves can be attributed to the presence of small amounts of more soluble monoacylated ethyleneamines, and of lower-molecular-weight homologues. An increase in the length of alkyl radical results also in a higher emulsifying power of the reagent: in the systems with I-III, phase separation after stirring occurred in 2–5 min after terminating contact and in the systems with IV, the phases were separated in 30–60 min. Accordingly, it is apparent that the reagent III has the optimal performance characteristics in this series, though reagent IV may be of applied interest.

Next hydrolytic stability and extraction properties of reagent III were tested. Table 2 shows that TAE is rather stable against acid hydrolysis. Furthermore, some decrease of TAE concentration in hydrolytic tests can be explained by solubility losses and not conversion of TAE.

Table 2: Characteristics of the hydrolytic stability of reagent III in 2.5 M sulfuric acid solution at 60°C

Heating time, h	0	1	3	6	9
Extractant concentration after heating, %	100	93.2±1.5	91.5±1.5	91.0±1.5	91.0±1.5

The molecule of TAE contains three amine and three amide groups. The amide is a sturdy functional group; it can undergo acyltransfer reactions with strong nucleophiles and is able to be protonated in drastic conditions. In our case, in the acidic range 0.1–8.0 M hydrochloric acid, the possibility of the protonation of amide groups can be excluded. From the protonated species distribution diagram (Fig. 2), one can conclude that TAE forms three protonated species in aqueous-isopropanolic medium. However replacement of 60% isopropanol–water mixture with 15% octanol–toluene decreases the basicity of the amino nitrogens in diluent and may complicate the protonation of the third amine group.

Palladium(II) and platinum(IV) extraction

Figure 3 demonstrates the ability of TAEs to extract Pd(II) and Pt(IV) from HCl solutions. Palladium and platinum are quantitatively extracted at the low aqueous acidity in the range 0.1–1.5 M HCl. The electronic spectra of Pd(II) of these low acidic extracts exhibit a d-d absorption band at 352 nm. It might correspond to the formation of coordination compound with TAE coordinated to the palladium atom through the nitrogen atoms of the secondary amino groups. Above 1 M HCl Pd(II) and Pt(IV) recovery decreases with increasing acid concentration, and Pd(II) extraction decreases more rapidly. The spectra of Pd(II) extracts at a higher acidity were observed to indeed change with the spectra of Pd(II) extracts at low acidity.

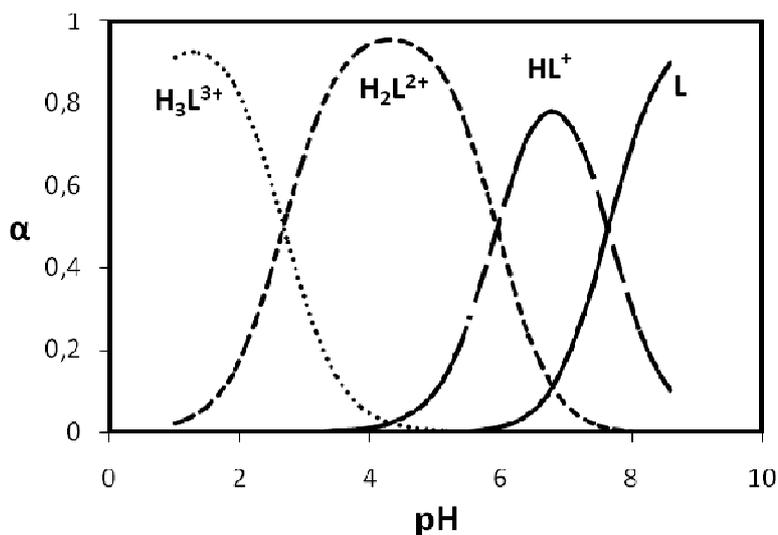


Figure 2: Distribution of protonated extractant species in the system reagent III–0.2 M HCl–60% isopropanol vs. pH

The absorption maximum at 352 nm gradually disappeared, and a new d-d band with $\lambda_{\max} = 472$ nm appeared, specific for the complex anion PdCl_4^{2-} [6]. It indicates that palladium extraction turns into the anion-exchange mechanism.

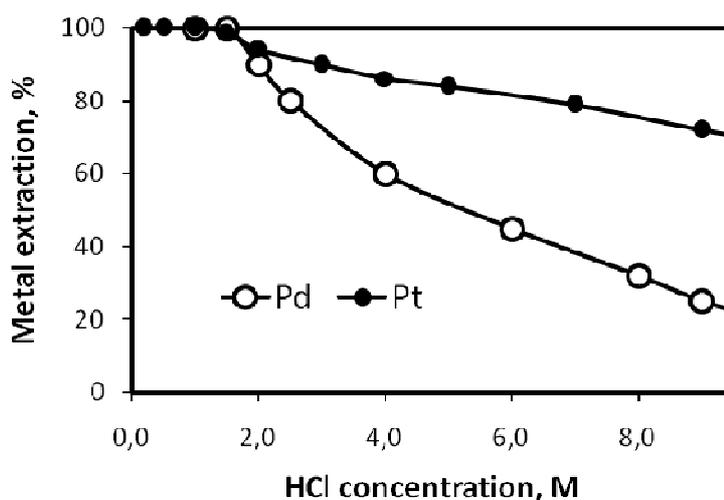


Figure 3: Pd(II) and Pt(IV) extraction with TAE from HCl solutions. Organic phase: 15 mM reagent III in diluent; aqueous phase: 3 mM Pd(II) or Pt(IV) in HCl

The results of partition data in the form of log–log plots of $[\text{Cl}^-]$ vs. D give straight line with slope -1.97 . Taking into account the data obtained the extraction equilibrium may be represented as follows:



The electronic spectra of the platinum extracted species showed that platinum extraction follows the mixed mechanism in the hydrochloric acid concentration range from 0.1 to 7.0 M.

Pd(II) and Pt(IV) can be concentrated using TAEs (Table 3). Quantitative stripping of metals from the organic phase can be performed using 1.0 M thiourea in 0.5 M HCl at O:A ratios =1:1.

Table 3: Concentration of palladium(II) and platinum(IV) with 0.02 M reagent III in diluent from 1.0 M HCl

Metal concentration in aqueous phase, mM		Extraction			Stripping	
		Contact time, min	A:O	%	Contact time, min	%
Pd(II)	3.2	15	8	95.6	45	95.0
Pt(IV)	3.0	30	7.5	92.5	120	81.7

Rhodium(III) extraction

Rhodium was extracted with 3% solution of reagent III in the acidic range 1.0–6.0 M HCl from the freshly prepared solutions of rhodium(III) and from the «aged» ones (Fig. 4). Rhodium extraction increases with increasing acid concentration and achieves a maximum at 4.0 M hydrochloric acid concentration.

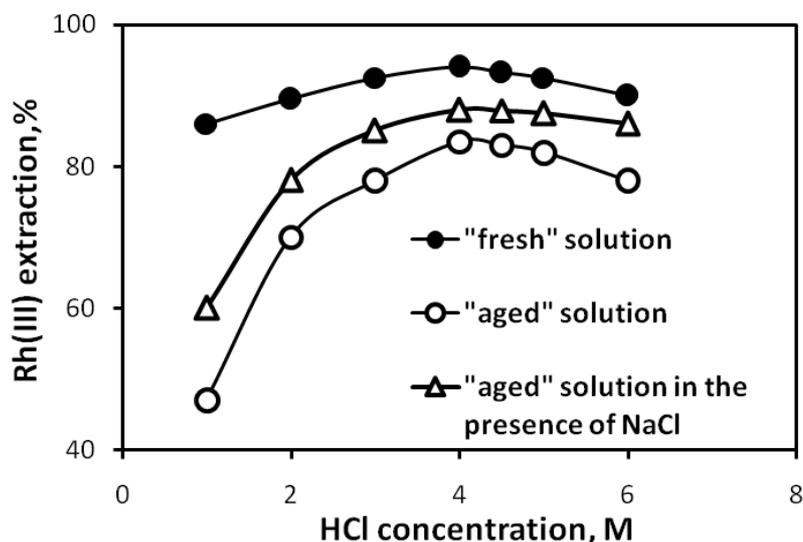
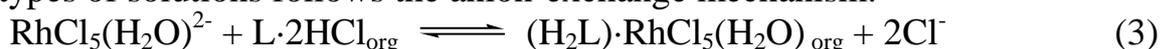


Figure 4: Rh(III) extraction with reagent III in diluent from HCl solutions; Rh(III) concentration in HCl: 7 mM

The Rh extraction is more effective from the freshly prepared solutions because the more readily extracted complex $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dominates in the range 4.5–6.0 M HCl. In the same range of hydrochloric acid, $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ and RhCl_6^{3-} are the most abundant species in the aged solutions. With an increase in HCl concentration RhCl_6^{3-} becomes dominant and the Rh extraction decreases [7]. It was found that addition of NaCl (50 g/l) in the feed solution slightly increased the Rh extraction (Fig. 4). When phase contact time doesn't exceed 5 minutes the Rh extraction from the both types of solutions follows the anion-exchange mechanism:



When phase contact time is 1 hour the anion-exchange mechanism of rhodium extraction turns into the coordination extraction mechanism and Rh extraction follows the mixed mechanism.

Stripping of rhodium from the organic phase can be performed using the water solution of 5% thiourea in 1 M hydrochloric acid. If rhodium was extracted from the freshly prepared solutions its stripping in one stage reached 95% after 30 minutes at O:A ratios =1:1. In the case of aged solutions, stripping was complicated and in one stage reached 20% after 5 hours.

Nonferrous metals extraction

To identify the possibility for separations, the extraction of nonferrous metal ions has been investigated. Figure 5 presents the extraction of nonferrous metals from HCl solutions. The extraction decreases in the order Zn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Co(II). The results obtained indicate that it is possible to separate Pd(II) and Pt(IV) from Fe(III) and Cu(II) using TAE at the low hydrochloric acid/chloride concentration (up to 2 M). Nonferrous metals are totally stripped by dilute sulfuric acid (0.1–1 M) for one step. Being applied to the PGMs separation schemes iron, copper and cobalt can be washed from loaded extractant using 0.5–1.0 M hydrochloric acid.

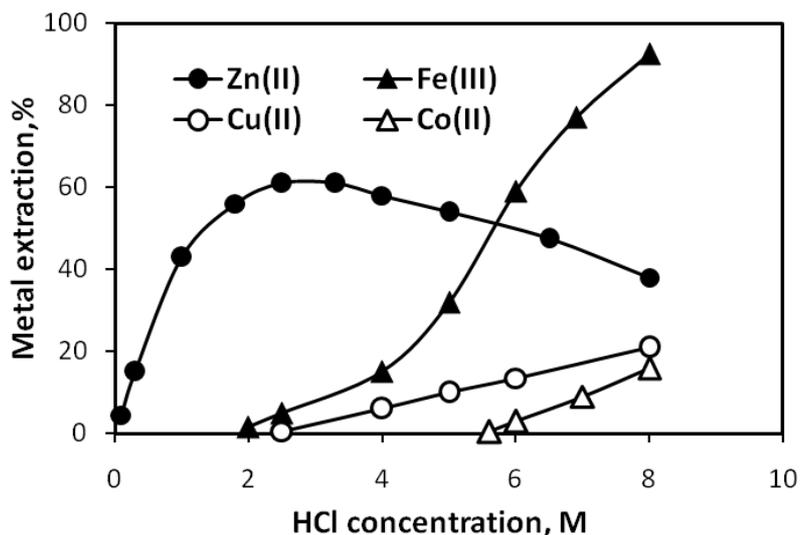


Figure 5: Zn(II), Fe(III), Cu(II), and Co(II) extraction with 3% reagent III in diluent from HCl solutions; starting metal concentrations in HCl: 30 mM

CONCLUSIONS

Triacylated ethyleneamines show promise as novel extractants. The synthesis of these reagents is rather simple, and their precursors are fairly available. Triacylated ethyleneamines can be used for concentration and separation of the mixture of platinum-group metals from nonferrous metals presented in hydrochloric solutions and for the recovery of rhodium from aged solutions.

ACKNOWLEDGEMENTS

We appreciate the Russian Academy of Sciences (Program «Department of Chemistry & Materials Science» № 5) for financial support of this work.

REFERENCES

The Dow Chemical Company, *Ethyleneamines*, p.29 retrieved from <http://www.dow.com/amines/pdfs/108-01347.pdf> [1]

- Malik, P., Paiva, A. P.** (2009) *Solvent Extraction Studies for Platinum Recovery from Chloride Media by A N,N'- Tetrasubstituted Malonamide Derivative*. Solvent Extraction and Ion Exchange, vol. 27 (1), p. 37. [2]
- Bondareva, S. O., Murinov, Yu. I. & Lisitskii V. V.** (2007) *Bisacylated Diethylenetriamines as Extractants for Nonferrous Metals from Hydrochloric Acid Solutions*. Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 80(2), pp. 279-284. [3]
- Afzaletdinova, N. G., Murinov, Yu. I., Khazhiev, Sh. Yu., Bondareva, S. O. & Muslukhov, R. R.** (2010) *Extraction of Rhodium(III) by a Bisacylated Diethylenetriamine Derivative from Hydrochloric Acid Solutions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 55 (3), pp. 460-467. [4]
- Khisamutdinov, R. A., Bondareva, S. O., Murinov, Yu. I. & Baikova, I. P.** (2008) *Extraction of Palladium(II), Platinum(II), and Platinum(IV) by Bisacylated Diethylenetriamine from Hydrochloric Acid Solutions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 53 (3), pp. 462-469. [5]
- Belova, V.V., Jidkova, T.I., Vasilevich, S.A., & Kholkin, A.I.** (1997) *Influence of the Amine Nature on the Composition of Palladium Complexes in Solvent Extraction Systems*. Solvent Extraction and Ion Exchange, vol. 15 (6), p. 1034. [6]
- Benguerel, E., Demopoulos, G.P., Harris, G.B.** (1996) *Speciation and Separation of Rhodium(III) from Chloride Solutions: a Critical Review*. Hydrometallurgy, vol. 40, pp. 140-145. [7]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИС-АЦИЛИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНАМИНОВ С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Бондарева С.О., Муринов Ю.И., Спирихин Л.В., Мавродиева Л.Б.
*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН,
Российская Федерация, 450054 Уфа, просп. Октября, 71*

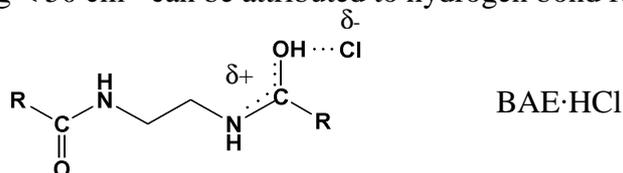
INTERACTION OF BIS-ACYLATED ETHYLENEAMINES WITH HYDROCHLORIC ACID

Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Spirikhin L. V., Mavrodieva L. B.

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences
71 prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation*

The novel reagents, bisacylated ethyleneamines (BAEs), were synthesized by the condensation of ethyleneamines and a fraction of α, α' -branched fatty carboxylic acids C₁₀-C₁₄. Studies regarding the extraction of HCl can be an important tool for a better understanding of the behaviour of BAE towards platinum-group metals extraction from hydrochloric acid solutions. Liquid-liquid equilibria of hydrochloric acid with BAE as extractants and toluene and 15% v/v n-octanol in toluene as diluents were investigated. A function Z of [HCl]_{aq} was analyzed for each case, where $Z = [\text{HCl}]_{\text{org}}^* / [\text{BAE}]_{\text{org}}$ and $[\text{HCl}]_{\text{org}}^*$ takes into account the extraction of HCl into diluent. The results show that the acid concentration in the organic phase at equilibrium is generally higher than that necessary to convert all the BAE into hydrochloride. HCl begins to dissolve in the BAE (II) hydrochloride at aqueous concentrations higher than 2.5 M and

The structure of BAE's adducts with HCl were examined by IR, ¹H and ¹³C spectroscopy. IR spectrum of bisacylated ethyleneamine (I) after contact with 9 M HCl solutions shows the following differences in relation to the spectrum of the pure I: the band of $\nu(\text{NHCO})$ shifts downfield (3337→3277 cm⁻¹); a slight downfield shift of I amide band (1639→1627 cm⁻¹); a new band (1587 cm⁻¹) attributed to the appearance of C(O)...HCl stretching. The shift of amide I stretching < 50 cm⁻¹ can be attributed to hydrogen bond formation.



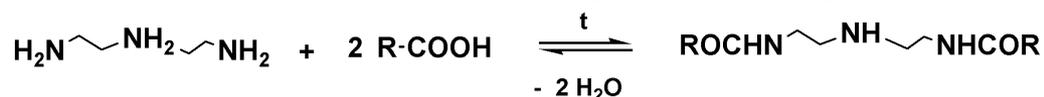
At the same time, in the ¹³C NMR spectrum, a downfield shift of the C=O signal is observed, from 179.69 (free diamide) to 183.22 ppm (adduct I with HCl). The presence of adduct is confirmed by a downfield shift of the NH amide proton (6.60→7.04 ppm) and a downfield shift of CH₂ protons in β -position to amide group in the ¹H NMR spectrum.

Успешное применение экстракции в гидрометаллургии во многом зависит от создания эффективных доступных и недорогих экстрагентов. Ранее мы показали [1-3], что этиленамины, бис-ацилированные α, α' -разветвленными карбоновыми кислотами C₁₀-C₁₄, или бис-амиды (БА), можно успешно применять для извлечения благородных и цветных металлов. Экстракционные свойства реагентов данного ряда в целом аналогичны экстракционным свойствам аминов, поскольку явное участие в экстракции металлов принимают только атомы азотов аминогрупп. В некислых средах бис-амиды обычно экстрагируют металлы по координационному механизму [4], а из солянокислых растворов соли БА извлекают анионные формы металлов. Для понимания механизма экстракции металлокислот весьма важным является изучение экстракционных взаимодействий бис-амидов с соляной кислотой.

Настоящая работа проведена с целью изучения экстракции соляной кислоты бис-амидами и уточнения вклада амидных групп в экстракционные свойства БА.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали предварительно перегнанные этиленамины: этилендиамин (117-118 °С), диэтилентриамин (59-60 °С/ 2 мм Hg), триэтилтетрамин (117 °С/ 2 мм Hg) и фракцию α,α'-разветвленных синтетических карбоновых кислот C₁₀-C₁₄ без предварительной очистки (ПО «Каустик» г. Стерлитамака). Бис-амиды получали по следующей схеме:



Для идентификации синтезированных реагентов использовали интенсивные I и II амидные полосы в ИК спектрах и слабопольные сигналы *sp*²-гибридизованных атомов в спектрах ЯМР ¹³C, отвечающих амидным группам (табл.1). Отсутствие в образцах примесей имидазолиновых производных (наиболее вероятный побочный продукт в синтезе бис-амидов) фиксировали методами УФ и ИК спектроскопии [5].

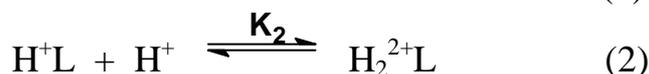
В качестве разбавителей применяли толуол и н-октанол квалификации «чда» без дополнительной очистки. Экстракцию соляной кислоты осуществляли в делительных воронках при температуре 22±1°С, объемном соотношении органической и водной фаз О:В=1:1 и интенсивном перемешивании при времени контакта фаз 5 минут. Растворы реагента I готовили по точным навескам. Концентрацию реагентов II, III и соляной кислоты в органической фазе определяли методом рН-метрического титрования 0.1 М растворами HCl или соответственно NaOH в 60% водном изопропанол (0.5 М NaClO₄). Концентрацию кислоты, экстрагированной бис-амидами, рассчитывали по разности концентрации кислоты в экстракте и в разбавителе при отсутствии экстрагента.

Таблица 1. Структурные формулы, условные обозначения, спектральные характеристики бис-амидов и их отнесения

Шифр	Структурная формула	ИК-спектр, пленка, ν, см ⁻¹	Данные ЯМР ¹³ C, CDCl ₃ , δ, м.д.
I		1639-ν(C=O); 1533 - δ(NH)	178-179.7 – группа сигналов (-NHC=O)
II		1639-ν(C=O); 1530 - δ(NH)	178.36 с. (-NHC=O)
III		1628 -ν(C=O); 1516 -δ(NH)	177-179 – группа сигналов (-NHC=O)

Для спектральных исследований экстрагируемые соединения высаживали из органической фазы n-гексаном. ИК спектры записывали на спектрофотометре “Specord M800” в пленке, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на спектрометре «Bruker AM-300» (CDCl_3 , TMC).

В молекуле бис-амида I присутствуют только амидные группы – в изученных нами экстракционных системах этот реагент не является эффективным экстрагентом и был привлечен в качестве модельного соединения. Бис-амид II – единственный представитель данного ряда экстрагентов, солянокислая форма которого хорошо растворима в толуоле и хлороформе. Солевые формы бис-амида III, и всех остальных представителей данного ряда экстрагентов, в отсутствие модификатора (высшего спирта) выделяются в третью фазу. Наличие двух амидных групп в молекуле БА приводит к перераспределению электронной плотности и снижению основности аминогрупп. Тем ни менее, атомы азотов аминогрупп основные, эффективно экстрагируют кислоты по механизму нейтрализации из слабокислых растворов и при равновесной кислотности водной фазы 0.1 моль/л полностью протонированы:



Протонирование бис-амида II описывается уравнением (1), а протонирование бис-амида III – уравнениями (1), (2). Значения ступенчатых констант протонирования соответственно: $\lg K_1=7.59$; $\lg K_1=8.75$, $\lg K_2=3.28$ (80% изопропанол, 0.5 М NaClO_4).

Нами была изучена экстракция соляной кислоты бис-амидами I, II (разбавитель-толуол) и бис-амидами II, III (разбавитель-15% раствор октанола в толуоле). Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 в виде зависимости Z от равновесной концентрации соляной кислоты в водной фазе, где Z есть отношение концентрации соляной кислоты в органической фазе (с учетом экстракции кислоты разбавителем) к концентрации реагента в органической фазе:

$$Z = [\text{HCl}]_o / [\text{БА}]_o \quad (3)$$

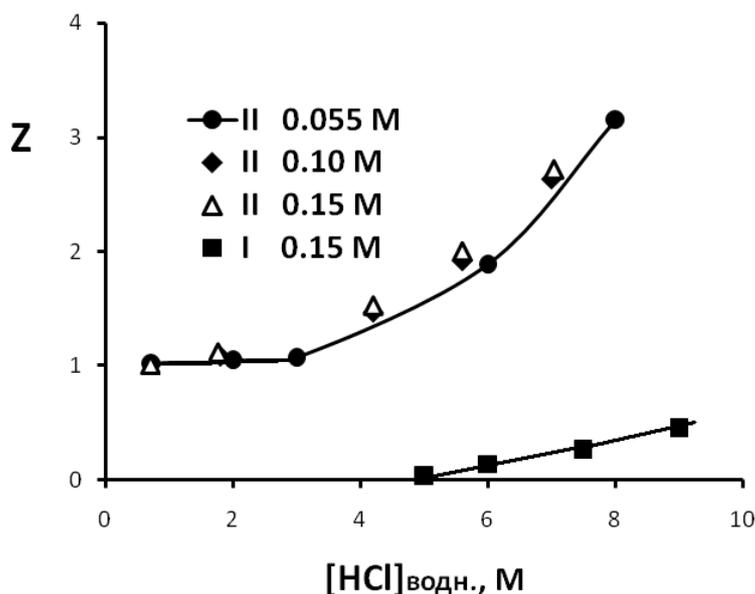


Рис.1. Извлечение соляной кислоты растворами бис-амидов I, II в толуоле в зависимости от кислотности водной фазы

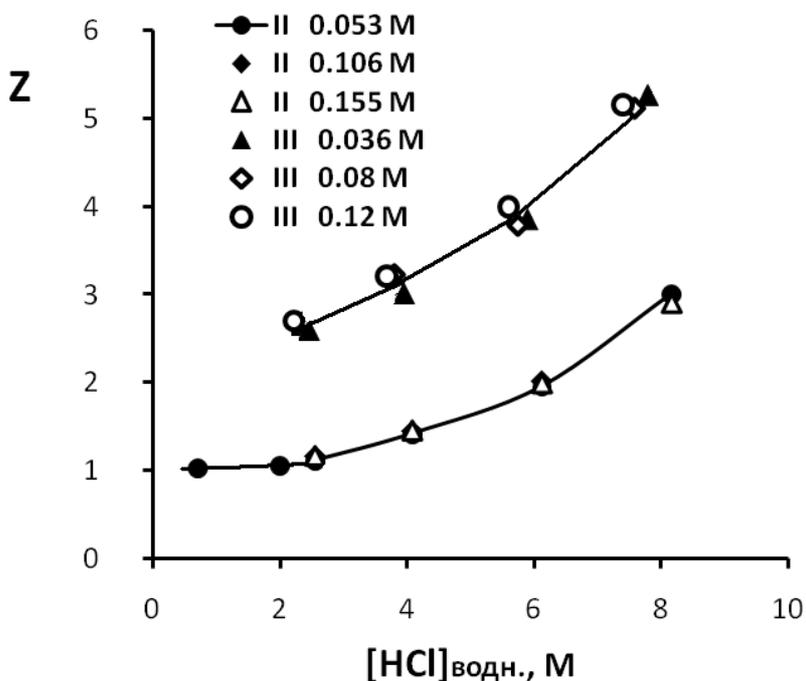
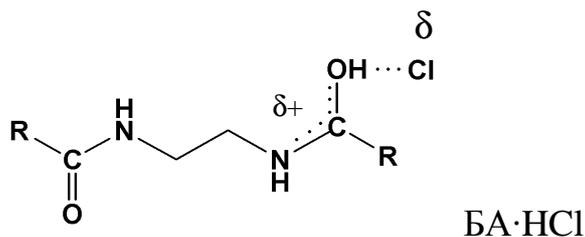


Рис.2. Извлечение соляной кислоты растворами бис-амидов II, III в 15% растворе октанола в толуоле в зависимости от кислотности водной фазы

Как уже отмечалось, аминогруппы реагентов II, III полностью нейтрализованы при равновесной кислотности водной фазы 0.1 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты вплоть до 2.0 моль/л не приводит к ее экстракции. При больших концентрациях HCl наблюдается ее дополнительная экстракция сверх стехиометрии по отношению к бис-амиду. Функция Z не зависит от концентрации экстрагента и вплоть до концентрации HCl 5.5-6 моль/л является линейной от равновесной концентрации HCl в водной фазе. Такого рода зависимость отмечалась при экстракции соляной кислоты три-*n*-октиламином, растворенным в ксилоле и толуоле [6,7]. То, что функция Z перестает быть линейной при концентрации HCl ≥ 6 моль/л, легко объяснимо. Как видно из рис. 1, некоторое извлечение соляной кислоты за счет амидных групп реагента наблюдается именно при кислотности водной фазы ≥ 6 моль/л, а при контакте с 9 М соляной кислотой $Z = [\text{HCl}]_o / [I]_o \sim 0.5$. После контакта с раствором 9 М HCl в ИК спектре бис-амида I происходят следующие изменения: уменьшаются частоты полос поглощения амидной группы ($3337 \rightarrow 3277 \text{ см}^{-1}$; $1639 \rightarrow 1627 \text{ см}^{-1}$) и появляется новая полоса поглощения (1587 см^{-1}), которую можно отнести к валентным колебаниям группы C=O амида, связанной водородной связью с молекулой HCl [8]. Небольшой сдвиг ($1639 \rightarrow 1627 \text{ см}^{-1}$) I амидной полосы подтверждает образование водородной связи амид-кислота без переноса протона от кислоты к амиду [9]. В спектре ^{13}C наблюдается слабополюсный сдвиг sp^2 -гибридизованного углерода амидной группы: 179.69 м.д. (свободный бис-амид) \rightarrow 183.22 м.д. (аддукт бис-амида с соляной кислотой).



В спектре ^1H ЯМР образование аддукта бис-амида I с HCl сопровождается слабополюсными сдвигами протона амидной группы ($6.60 \rightarrow 7.04$ м.д.) и

метиленовых протонов в β -положении к амидной группе (3.35→3.55 м.д.). В области 10.0–10.3 м.д. появляется уширенный синглет, относящийся к C(O)...NCI группе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

Список литературы

1. Бондарева С.О., Муринов Ю.И., Лисицкий В.В.//Ж. неорг. химии. 2007. Т.52, № 5. С. 862-865
2. Хисамутдинов Р.А, Бондарева С.О., Муринов Ю.И., Байкова И.П.//Ж. неорг. химии. 2008. Т.53, № 3. С. 512-519
3. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Рямова Л.М., Бондарева С.О.//Ж. неорг. химии. 2005. Т.50, № 8. С. 1386-1392
4. Бондарева С.О., Муринов Ю.И. // Сборник докладов I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири-2009». 8–10 сентября 2009. Сб. научн. статей. – Красноярск: ООО «Версо», 2009 г. С. 420-425
5. Перов П.А., Круть В.В., Тембер Г.А., Герасимова Н.Т., Енина О.Н.//Ж. прикл. спектроскопии. 1980. Т.33, № 2. С. 309-314
6. Bertocci U., Rolandi G.//J. Inorg. Nucl. Chem.. 1961. **23**. С.323-332
7. Мазурова А.А., Гиндин Л.М.// Ж. неорганич. химии. 1965. Т. 10. № 11. С. 2559-2563
8. Пуркина А.В., Кольцов А.И., Волчек Б.З.// Ж. прикл. спектроскопии. 1971. Т.15, № 2. С. 288-295
9. Nigond L., Musikas C., Cuillardier. C.//Solv. Extraction & Ion Exchange. 1994, **12**. С 261-296

ИЗВЛЕЧЕНИЕ САХАРОЗЫ ГИДРОФИЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Коренман Я.И.¹, Бычкова А.А.¹, Мокшина Н.Я.², Кравец А.В.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036 Воронеж, пр-т. Революции, 19*

²*Военный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А*

EXTRACTION OF SUCROSE BY HYDROPHYLIC SOLVENTS AND MIXTURES

Korenman Ya.I.¹, Bychkova A.A.¹, Mokshina N.Ya.², Kravec A.V.¹

¹*Voronezh state university of engineering technology
394036, Voronezh, Revolutzii Av., 19*

*Military aviation engineering university
394063, Voronezh, Starykh bolshevikov str., 54a*

For extraction of sucrose hydrophilic and hydrophobic solvents of different classes are applied. Characteristics of process (distribution coefficient, degree of extraction) are calculated. The influence of the mixture of extractants composition and the nature of salt on efficiency of extraction of sucrose is investigated. Conditions of extraction process are established (ratio of the phases volumes, pH of matter).

Для экстракции сахарозы применены гидрофильные растворители разных классов и их смеси. Рассчитаны количественные характеристики процесса (коэффициенты распределения, степень извлечения). Исследовано влияние состава смеси экстрагентов на эффективность извлечения сахарозы. Разработаны условия экстракционного концентрирования сахарозы (концентрация высаливателя, соотношения объемов фаз, pH среды).

ВВЕДЕНИЕ

Природные моносахариды являются наиболее простыми формами углеводов, которые легко усваивает организм человека. Моно- и дисахариды содержатся во многих плодах, ягодах и продуктах, изготовленных на их основе.

В связи с широким распространением аллергических заболеваний, в том числе у детей раннего возраста, актуальность приобретает употребление ими фруктовых соков без добавления сахара. Сладкий вкус такой продукции обеспечивается за счет содержания натуральных сахаров (сахароза, глюкоза, галактоза) в специально подобранных сортах фруктов.

Однако многие соки изготавливаются разбавлением из фруктовых концентратов и вытяжек. При этом необходимо добавление подсластителей для достижения приятного вкуса и аромата. Кроме аллергических реакций, сокодержущие продукты с добавлением сахара могут усилить бродильные процессы в кишечнике и вызвать у ребенка вздутие живота и колики.

Известны методики извлечения сахарозы из твердых объектов (стружки свеклы, свекловичный порошок) и концентрированных растворов (свекольный сок) с применением систем на основе растворов извести [1 – 3].

Экстракционное извлечение сахарозы из растворов с малой концентрацией с целью концентрирования или последующего определения физико-химическими методами анализа остается малоизученным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки сахарозы к экстракции навеску (0,01 и 0,02 мг соответственно) помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяли в 50 см³ дистиллированной воды. Добавляли 38 г сульфата аммония до получения насыщенного раствора [4] и доводили до метки насыщенным водно-солевым раствором.

В градуированные пробирки с пришлифованными пробками помещали 20 см³ водно-солевого раствора сахарозы, 1 см³ органического растворителя (при соотношении объемов фаз 1:20) или 1,3 см³ смеси растворителей (при соотношении объемов фаз 1:15) и экстрагировали в течение 7–10 мин на вибросмесителе. Предварительные исследования показали, что этого времени достаточно для установления межфазного равновесия: одна фаза содержит сахарозу, воду и высаливатель, другая – гидрофильный растворитель (алифатический спирт, кетон, эфир, алкан) или смесь гидрофильных растворителей. Температурный интервал при экстракции сахарозы устанавливали на уровне 21±0,5 °С. После расслаивания системы (2 мин) измеряли соотношение объемов равновесных фаз ($r = V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$), которое изменялось вследствие частичной растворимости экстрагентов в воде. Затем органическую фазу отделяли от водной и анализировали методом восходящей тонкослойной хроматографии.

Анализ выполняли в хроматографических камерах размером 10x15 см. Пластины «Sorbfil^R» с алюминиевой подложкой, сорбент «Silpearl» (широкопористый силикагель). Микрошприцем отбирали 0,001 см³ раствора, наносили на линию старта пластины и подсушивали на воздухе. На дно хроматографической камеры помещали смесь этилацетата, н.пропилового спирта, концентрированной уксусной кислоты и формамида в объемном соотношении 5 : 5 : 1 : 1, а также дистиллированную воду. Состав подвижной фазы устанавливали экспериментально. После достижения подвижной фазой линии финиша пластину извлекали из хроматографической камеры и сушили. Для проявления пластину обрабатывали смесью 1 см³ 85 %-ной ортофосфорной кислоты и 10 см³ ацетона, содержащего по 1,0 г дифениламина и анилина, затем термостатировали при 100–110 °С [5]. По графику зависимости площади пятна от концентрации находили концентрацию сахарозы в водном растворе.

Коэффициент распределения (D) и степень извлечения сахарозы после первой экстракции (R_I , %) рассчитывали по формулам:

$$D = \frac{c_0}{c_{\text{в}}}, \quad R_I = \frac{D}{D + r} \cdot 100\%,$$

где c_0 и $c_{\text{в}}$ – концентрации сахарозы в органической и водной фазах.

Для достижения максимальных экстракционных характеристик проводили повторную экстракцию в тех же условиях. Степень извлечения сахарозы после двукратной экстракции ($R_{\text{общ}}$, %) рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{общ}} = \frac{(100 - R_I) \cdot R_{II}}{100} + R_I,$$

где R_{II} – степень извлечения сахарозы после повторной экстракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения сахарозы из водно-солевых растворов гидрофильными и гидрофобными растворителями (табл. 1). Протоноакцепторная способность (специфическая ассоциация доноров протона в основном состоянии) – основной показатель, характеризующий экстрагирующую способность растворителя [6]. Установлено, что наиболее эффективным экстрагентом по отношению к сахарозе является н.пропиловый спирт.

Известно [7], что спирты относятся к классу протонных растворителей и, как соединения с высокой диэлектрической проницаемостью, индуцируют диссоциацию ионных пар. Несмотря на более высокую диэлектрическую проницаемость по сравнению с нормальными, спирты с изомерным строением являются менее эффективными экстрагентами в отношении сахарозы вследствие повышенной способности к самоассоциации. С увеличением длины углеводородного радикала в гомологическом ряду спиртов как нормального, так и изомерного строения количественные характеристики экстракции сахарозы закономерно понижаются

Таблица 1. Коэффициенты распределения и степень извлечения сахарозы гидрофильными и гидрофобными растворителями в присутствии сульфата аммония

Экстрагент (спирт)	D	R, %	Экстрагент	D	R, %	Экстрагент	D	R, %
н.пропиловый	50,0	71,4	этилацетат	38,9	66,0	толуол	9,2	31,5
н.бутиловый	27,6	58,0	бутилацетат	22,7	53,2	хлороформ	10,4	34,2
н.пентиловый	12,9	39,2	пентилацетат	11,1	35,7	четырёххлорис- -тый углерод	8,1	28,8
изопропиловый	37,6	65,3	1,4 - диоксан	33,7	62,7	гексан	5,5	21,6
изобутиловый	20,1	50,1	ацетон	39,1	66,2	октан	3,2	13,8
изопентиловый	9,9	33,1	нитробензол	7,1	26,2	нонан	2,4	10,7

Аналогичная закономерность справедлива и для ряда эфиров уксусной кислоты (этилацетат, бутилацетат, пентилацетат), проявляющими меньшую экстрагирующую активность по сравнению с алифатическими спиртами. Сольватация сахарозы эфирами затруднена вследствие невысокого содержания воды в алкилацетатном экстракте [8].

Наименьшие коэффициенты распределения получены в системах с высшими алканами, что объясняется их значительной гидрофобностью.

Степень извлечения в изученных системах не позволяет эффективно извлекать сахарозу из водных растворов. С целью повышения количественных характеристик экстракции сахарозы нами применены бинарные смеси гидрофильных растворителей. В качестве компонентов смеси изучены наиболее эффективные по отношению к сахарозе экстрагенты – ацетон, этилацетат и низшие алифатические спирты.

Приводим установленные в идентичных условиях коэффициенты распределения сахарозы в системе бинарная смесь гидрофильных растворителей – водно-солевой раствор (табл. 2). Эффективность экстракции сахарозы бинарной смесью растворителей возрастает по сравнению с экстракцией отдельными компонентами смеси (синергетический эффект). Наиболее высокие коэффициенты распределения достигаются при экстракции сахарозы смесью ацетон – изопропиловый спирт.

Таблица 2. Коэффициенты распределения сахарозы между бинарной смесью органических растворителей и насыщенным раствором сульфата аммония

Номер смеси	Первый компонент смеси (спирт)	Второй компонент смеси, мол. доли			
		0,2	0,4	0,6	0,8
этилацетат					
1	пропиловый	48,7	48,2	46,0	43,8
2	бутиловый	32,5	33,4	34,9	36,0
3	изопропиловый	54,8	55,1	52,2	45,5
4	изобутиловый	42,3	43,2	41,0	39,1
ацетон					
5	пропиловый	39,2	41,1	39,1	38,2
6	бутиловый	29,1	30,9	32,8	35,6
7	изопропиловый	51,3	65,7	59,6	51,4
8	изобутиловый	38,0	45,3	45,3	43,3

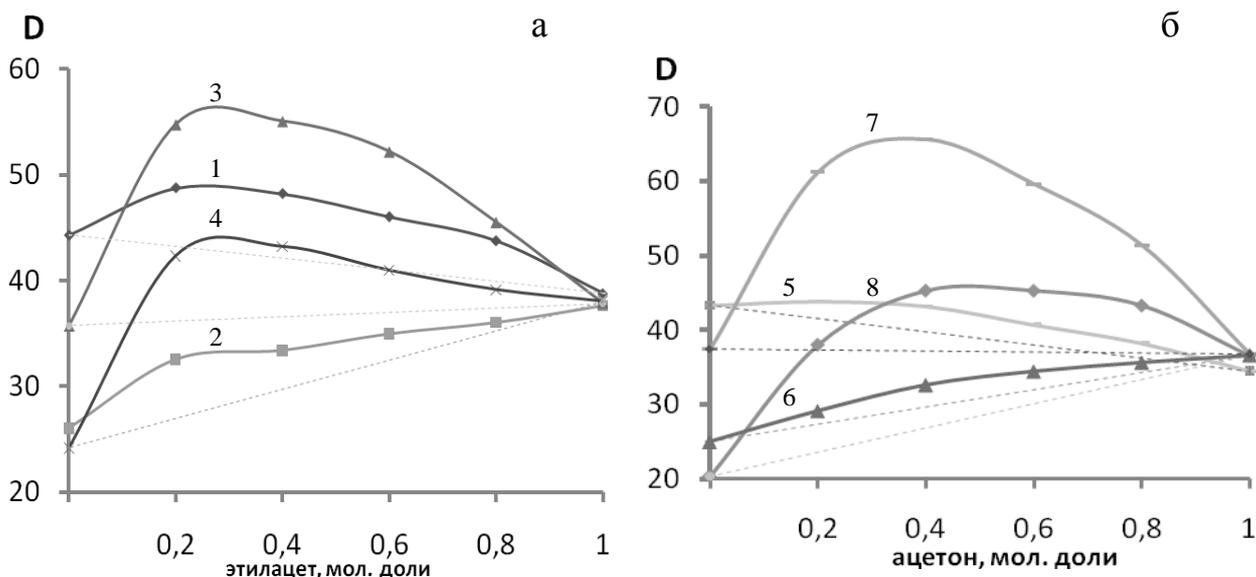


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения сахарозы от содержания этилацетата (а) и ацетона (б) при экстракции смесями на их основе; пунктиром указаны линии аддитивности, номер линии соответствует номеру смеси в табл. 2.

Зависимость коэффициентов распределения сахарозы от состава смеси описывается кривой с выпуклостью, обращенной от оси абсцисс (рис. 1). Такой характер изотерм объясняется взаимодействием компонентов смеси за счет водородных связей с образованием молекулярных комплексов.

Для экстракционных систем этилацетат – алифатический спирт максимумы на соответствующих синергетических кривых достигаются при соотношении объемов растворителей 0,2 : 0,8 мол. доли. При экстракции смесью ацетон – алифатический спирт максимумы на кривых соответствуют содержанию ацетона около 0,4 мол. дол. С увеличением содержания спирта в экстракте синергетический эффект возрастает.

Синергизм количественно оценивали коэффициентами синергетности (K_c) [9], которые вычисляли как логарифм отношения коэффициента распределения к его аддитивной величине при заданной мольной доле органического растворителя (табл. 3).

Максимальным синергетическим эффектом характеризуется экстракция сахарозы смесями ацетон – спирт изомерного строения. Менее эффективны смеси на основе этилацетата, что объясняется более высоким содержанием воды в экстракте на основе ацетона. Минимальные коэффициенты K_c получены в системах на основе спиртов нормального строения. Это указывает на возможное влияние ацетона и этилацетата на самоассоциацию спиртов, вследствие чего спирты изомерного строения проявляют более высокую экстрагирующую активность в составе бинарных смесей.

Таблица 3. Коэффициенты синергетности при экстракции сахарозы смесями ацетон (этилацетат) – алифатический спирт;

Номер смеси	Первый компонент смеси (спирт)	Второй компонент смеси, мол. доли			
		0,2	0,4	0,6	0,8
этилацетат					
1	пропиловый	0,05	0,06	0,05	0,04
2	бутиловый	0,04	0,04	0,03	0,01
3	изопропиловый	0,18	0,18	0,15	0,09
4	изобутиловый	0,16	0,16	0,10	0,05
ацетон					
5	пропиловый	0,03	0,04	0,03	0,02
6	бутиловый	0,02	0,03	0,03	0,02
7	изопропиловый	0,22	0,25	0,21	0,14
8	изобутиловый	0,21	0,23	0,18	0,11

С целью достижения практически полного извлечения сахарозы из водных растворов применена двухкратная экстракция. При этом степень

извлечения сахарозы достигает 93 – 97 %. Наиболее эффективна система, содержащая ацетон и изопропиловый спирт в соотношении 0,4 : 0,6 мол. доли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lopez Noelia, Puertolas Eduardo, Condon Santiago, Raso Javier, Alvarez Ignacio Enhancement of the solid-liquid extraction of sucrose from sugar beet (*Beta vulgaris*) by pulsed electric fields // LWT - Food Sci. and Technol. . № 10 . 2009 . P. 1674-1680.
2. Решетова, Р. С. Кондратова О. Ю. Подготовка свекловичной стружки к экстракции сахарозы // Сахар . № 3 . 2007 . С. 28-29.
3. Решетова Р.С., Кондратова О.Ю., Барышев М.Г. Интенсификация способов подготовки экстрагента к извлечению сахарозы из свекловичной стружки // Сахар . № 2 . 2007. С. 30-31
4. Мокшина Н. Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 246 с.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. М.: Мир, 1981. 616 с.
4. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд. 1973. 216 с.
5. Гуриков Ю.В. О природе сольватирующей способности // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 5. С. 1153 – 1157.
6. Мокшина Н.Я. Дис. ... докт. хим. наук. Краснодар: Кубан. гос. ун.-т, 2007. – 310 с.
7. Пахомова О.А. Новые экстракционные системы для определения аминокислот в водных средах. Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 151 с.

ЭКСТРАКЦИЯ ГЛЮКОЗЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**Коренман Я.И.¹, Бычкова А.А.¹, Мокшина Н.Я.²,
Провоторова М.А.¹**

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036 Воронеж, пр-т. Революции, 19*

²*Военный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А*

EXTRACTION OF GLUCOSE BY ALIPHATIC ALCOHOLS FROM WATER SOLUTIONS

Korenman Ya.I.¹, Bychkova A.A.¹, Mokshina N.Ya.², Provotorova M.A.¹

¹*Voronezh state university of engineering technology
394036, Voronezh, Revolutzii Av., 19*

²*Military aviation engineering university
394063, Voronezh, Starykh bolshevikov str., 54a*

Extraction of glucose by aliphatic alcohols from water solutions was studied. Basic characteristics of process (degree of extraction, factors of distribution) are calculated. The influence of the pH and the nature of salt on efficiency of extraction of glucose is investigated. Conditions of extraction process are established (ratio of the phases volumes, pH of matter, concentration of salting-out agent).

Изучена экстракция глюкозы из водно-солевых растворов алифатическими спиртами нормального и изомерного строения, рассчитаны количественные характеристики процесса (коэффициенты распределения, степень извлечения). Разработаны условия экстракционного извлечения глюкозы.

ВЕДЕНИЕ

Природные моносахариды являются распространенными формами углеводов, которые легко усваиваются организмом человека. Функции антигенов и антител, клеточных рецепторов, некоторых гормонов и ферментов определяются находящимися в их составе углеводами, основной представитель которых глюкоза. Она содержится во многих плодах и ягодах, образуется в организме человека в результате расщепления дисахаридов и крахмала пищи [1]. Содержание глюкозы в меде, соках, винах и фармацевтических препаратах свидетельствует об их качестве. Разработка экспрессной и легковыполнимой методики определения глюкозы – актуальная химико-технологическая задача.

Несмотря на широкое применение ВЭЖХ и методов анализа с применением энзимов, жидкостная экстракция остается одним из наиболее распространенных методов пробоподготовки при определении микроколичеств органических соединений разных классов. Успешно развиваемое в последние годы направление по применению в качестве экстрагентов гидрофильных растворителей [2, 3] позволяет определять целевые компоненты в равновесной органической фазе (концентрате), минуя стадию реэкстракции [4]. Сведения о количественных характеристиках экстракции глюкозы органическими растворителями весьма ограничены. Известен коэффициент распределения в системе диэтиловый эфир – вода ($6,2 \cdot 10^{-6}$), при этом из всех условий его определения приводится только температура ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) [5].

Нами изучено распределение глюкозы в системах алифатический спирт – высаливатель – водный раствор. В идентичных условиях установлены коэффициенты распределения (D), исследовано влияние рН водного раствора, характера и концентрации высаливателя на величину D , а также условия определения глюкозы в концентрате методом хроматографии в тонком слое при содержании углевода на уровне 0,1 – 30 мг/см³.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экстракции глюкозы применены гидрофильные алифатические спирты C₂– C₅ нормального и изомерного строения. В анализируемый раствор до экстракции вводили высаливатель. Высаливание – распространенный прием повышения количественных характеристик жидкостной экстракции, в системах с гидрофильными растворителями это, кроме того, необходимое условие образования органической фазы [6].

Для количественного определения глюкозы в концентрате применяли метод восходящей хроматографии в тонком слое

Для приготовления водно-солевого раствора 0,10 г глюкозы помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и при перемешивании доводили раствор до метки насыщенным раствором высаливателя (сульфат аммония, карбонат калия).

Экстракцию глюкозы из водно-солевого раствора проводили по известной методике [7]. В градуированные пробирки вместимостью 25 см³ с пришлифованными пробками помещали 15 см³ водно-солевого раствора глюкозы и 1 см³ органического растворителя (объемное соотношение водно-солевой и органической фаз $f = 15$), экстрагировали 5 мин на вибросмесителе. Предварительно установили, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие. В качестве экстрагентов применяли алифатические спирты (этиловый, н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый, н.пентиловый, изопентиловый, н.гексировый) квалификации х.ч.. Экстракцию проводили при 20±1 °С в широком интервале рН (2–12). После расслаивания системы (2 мин) водную фазу отделяли и анализировали концентрат методом тонкослойной хроматографии.

Анализ выполняли в хроматографических камерах размером 10x15 см на пластинах «Silufol^R» (производства Kavalier, Czechoslovakia) с алюминиевой подложкой, сорбент «Silpearl» (широкопористый силикагель). Микрошприцем отбирали 0,001 см³ раствора, наносили на линию старта пластины и подсушивали на воздухе. На дно хроматографической камеры помещали этилацетат, н.пропиловый спирт, концентрированную уксусную кислоту, формамид и дистиллированную воду в объемном соотношении 5 : 5 : 1 : 1 : 3. Состав элюента устанавливали экспериментально. После достижения подвижной фазой линии финиша пластину извлекали из хроматографической камеры и сушили. Для проявления глюкозы пластину обрабатывали смесью 1 см³ 85 %-ной ортофосфорной кислоты и 10 см³ ацетона, содержащего по 1,0 г дифениламина и анилина, затем термостатировали при 100–110°С [8]. Концентрацию глюкозы вычисляли по площади пятна методом градуировочного графика с применением персонального компьютера и офисного сканера.

Коэффициент распределения (D) и степень извлечения глюкозы (R , %) рассчитывали по известным формулам [9]:

$$D = \frac{c_0}{c_e}, \quad R = \frac{D}{D + f} \cdot 100,$$

где c_0 и c_e – концентрации глюкозы в органической и водной фазах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре глюкозы содержатся спиртовая и альдегидная группы, придающие соединению высокую гидрофильность, поэтому в качестве экстрагентов применяли частично или полностью смешивающиеся с водой растворители – алифатические спирты $C_2 - C_6$ нормального и изомерного строения. Экстракция такими растворителями возможна только в присутствии высаливателя [10]. Эффективность действия высаливателя зависит как от природы электролита, так и от его концентрации. Насыщение водного раствора глюкозы электролитом приводит к значительному возрастанию коэффициентов распределения глюкозы (рис. 1).

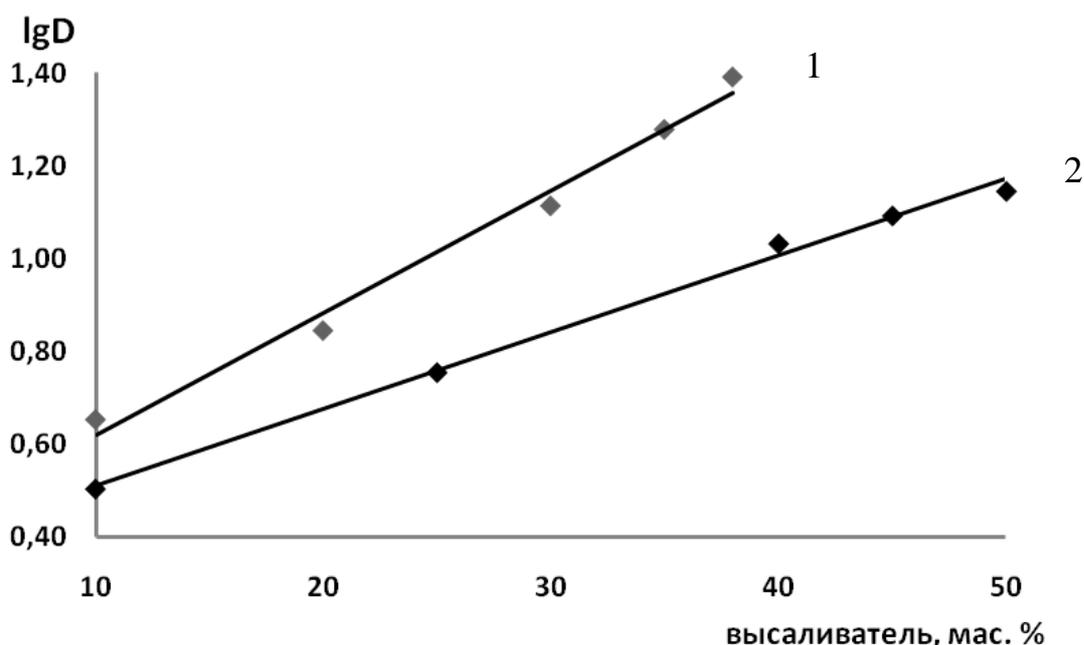


Рис 1. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) глюкозы при экстракции н.пропиловым спиртом от концентрации сульфата аммония (1) и карбоната калия (2).

Оптимальные параметры экстракции получены в системах, насыщенных сульфатом аммония (рН 4,5 – 5). Эта соль оказывает большее высаливающее действие по сравнению с карбонатом калия вследствие более высокой сольватирующей способности сульфат-ионов.

На экстракцию влияет состояние глюкозы в растворе, в частности, относительное содержание более активной ациклической формы. Изучена зависимость коэффициентов распределения глюкозы от реакции среды на примере экстракции н.пропиловым спиртом (рис. 2).

Установлено, что независимо от характера применяемого высаливателя максимальные коэффициенты распределения глюкозы достигаются при рН в

диапазоне 4,5 – 5,5, соответствующей наибольшей концентрации ациклической формы глюкозы [4].

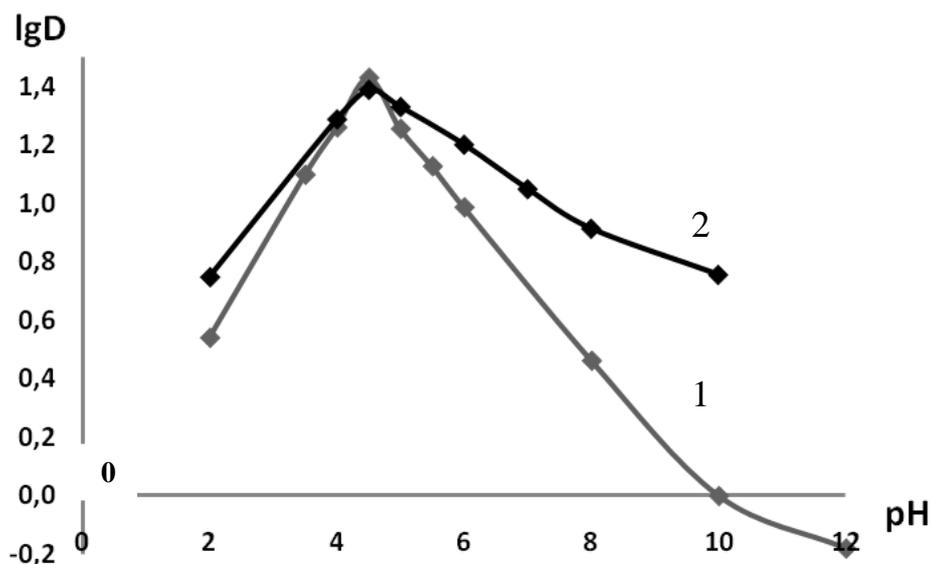


Рис 2. Зависимость коэффициентов распределения (lgD) глюкозы от pH водного раствора в присутствии сульфата аммония (1) и карбоната калия (2).

Приводим установленные в идентичных условиях коэффициенты распределения и степень извлечения глюкозы в системах алифатический спирт – водно-солевой раствор:

спирт	высаливатель			
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		K_2CO_3	
	<i>D</i>	<i>R, %</i>	<i>D</i>	<i>R, %</i>
этиловый	–	–	17,6±0,9	46,7
н.пропиловый	24,7±1,2	55,3	13,5±0,7	40,4
н.бутиловый	20,5±1,0	51,5	10,6±0,5	34,7
н.пентиловый	15,7±0,8	44,0	8,2±0,4	29,1
н.гексиловый	12,2±0,6	38,0	6,5±0,3	24,6
изопропиловый	13,8±0,7	39,3	10,6±0,5	33,6
изобутиловый	12,0±0,6	35,9	8,0±0,4	27,6
изопентиловый	9,9±0,5	30,7	5,5±0,3	19,9

Известно, что эффективность распределения и степень извлечения биологически активных веществ в системах органический растворитель – насыщенный водно-солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы – сольваты, гидрато-сольваты, ионные ассоциаты [11]. Сольватация объясняется образованием водородных связей между ОН-группами глюкозы и атомом водорода спиртовой группы. При этом преимущественно происходит связывание О–Н группы при атоме С₆ за счет усиления полярности О–Н в этом положении.

Установлено, что с увеличением числа атомов углерода в молекулах спиртов-гомологов их экстрагирующая активность по отношению к глюкозе систематически снижается (рис. 3).

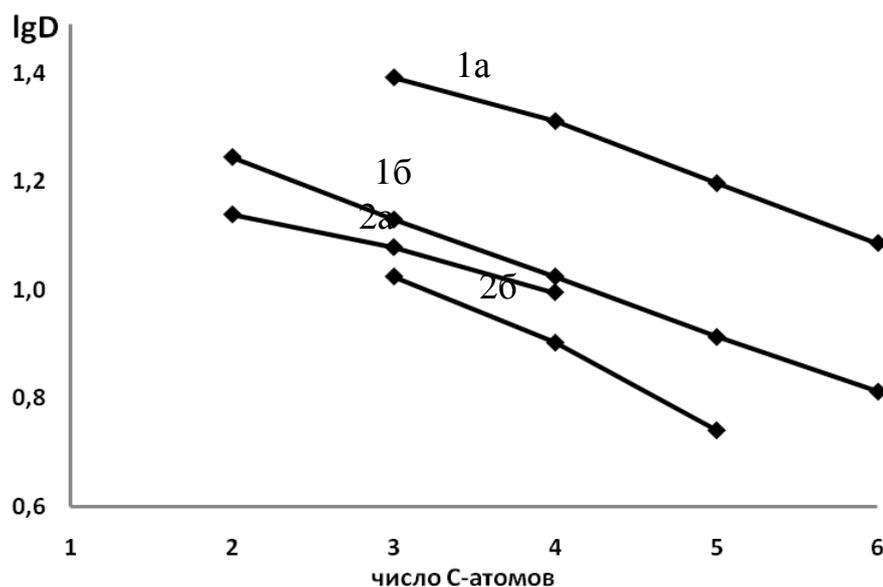


Рис 3. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) глюкозы от длины углеводородного радикала нормального (1) и изомерного (2) алифатического спирта в присутствии сульфата аммония (а) и карбоната калия (б).

Это объясняется ослаблением водородной связи между экстрагентом и распределяемым соединением вследствие снижения относительной доли полярных ОН-групп и утяжеления углеводородного радикала. Экстракционные характеристики глюкозы в системах со спиртами изомерного строения ниже, чем при экстракции нормальными спиртами, что объясняется положительным индукционным эффектом алкильных групп углеводородного радикала молекулы спирта [12].

Таким образом, установлена принципиальная возможность извлечения глюкозы алифатическими спиртами из водных растворов. Например, при однократной экстракции из насыщенного раствора сульфата аммония н.пропиловым спиртом (соотношение объемов водной и органической фаз 15:1, рН 4,5 – 5) степень извлечения 55,3 % (табл. 1), при двукратном – 80,0 %. Изучены некоторые закономерности экстракции глюкозы из водных растворов алифатическими спиртами. Оптимизированы условия (соотношения объемов фаз, рН среды, характер и концентрация высаливателя) для наиболее полного извлечения глюкозы из водных растворов. Разработанная методика легковыполнима, экспрессна (40–50 мин). Минимально определяемая концентрация глюкозы в водных растворах составляет 0,1 – 1 мг/дм³. Относительная погрешность определения глюкозы по предлагаемой методике с применением офисного сканера и ПК не превышает 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pakhomova O.A., Mokshina N.Ya. Determination of essential amino acids in the production of fermented solution using extraction from a ternary mixture of hydrophilic solvents // Ecological Congress (USA). 2006. V.9, №1. P 25 – 27.
2. Пахомова О.А., Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Трепов И.В. Селективное определение триптофана и фенилаланина в водном растворе // Сб. «Химические науки – 2006». Вып. 3. С. 117 -121.
3. Paiva A. P. Solvent extraction associated with activation analysis: A helpful tool // Radioanal. and Nucl. Chem. 2004. V. 319, № 1. P. 135 – 141.
4. Кочетков Н.К. Химия углеводов. М. : Химия,1967. 672 с.
5. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1992. 336 с.
6. Коренман Я.И., Маслова Н.В., Суханов П.Т. Особенности экстракции ванилина бинарными смесями гидрофобных растворителей // Химия растительного сырья. 2007. № 2. С. 33 – 36
7. Мокшина Н. Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 246 с.
8. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. М.: Мир, 1981. 616 с.
9. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1979. 200 с.
10. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд., 1973. 216 с.
11. Пахомова О.А. Новые экстракционные системы для определения аминокислот в водных средах Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 151 с.
12. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М. : Мир, 1991. 763 с.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПОЧВАХ

Глянцева Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
677891, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1*

FEATURES EXTRACTION OF THE OIL POLLUTION IN SOILS

Glaznetsova Y.S., Zueva I.N., Chalaya J.N., Lifshits S.H.

*Institute of Oil and Gas Problems SB RAS,
677891, Russia Yakutsk, Oktyabrskaya st., 1*

The results of comparative analysis of the experimental data on hexane and chloroform extraction of oil pollution in soils are discussed. The choice of chloroform solvent is based on a more complete extraction of the oil components than hexane. It is very important for determination of residual content of oil components including oil products degradation in soil and bottom deposits. The proposed approach allows monitoring of oil polluted territories as remediation works estimation of derelict lands.

Обзор методов количественного определения нефтяных компонентов и их качественного состава в загрязненных почвах показал, что невозможно выбрать универсальную методику, которая бы позволила определить всю гамму углеводородных соединений в разнообразных по составу нефтезагрязнениях от легких нефтепродуктов (НП) до нефтей и тяжелых НП [1, 2, 3, 4]. Для концентрирования НП широко применяется жидкостная экстракция, сверхкритическая жидкостная экстракция, испарение, сорбционные методы [5-9]. В основе методов определения суммарного содержания нефти или НП в почвах лежит экстрагирование с последующим определением уровня концентраций НП различными инструментальными методами.

При проведении жидкостной экстракции нефтяного загрязнения в качестве растворителей наиболее часто используют гексан, хлороформ или четыреххлористый углерод.

Использование неполярных растворителей, таких как петролейный эфир и гексан не обеспечивает полного экстрагирования НП: извлекаются, главным образом, углеводородные компоненты. В этом случае остаются недоэкстрагированными высокомолекулярные углеводороды и гетероорганические соединения нефтезагрязнения, которые оказывают наиболее негативное воздействие на состояние почв [1, 10, 11]. Использование гексана применимо для определения загрязнения легкими НП такими как бензины, керосины, дизельные топлива. В практике экологических исследований широко используется ускоренный вариант методики - без осаждения полученного гексанового экстракта на колонках с двуокисью алюминия [12]. В этом случае нужно учитывать, что гексан не обеспечивает полного извлечения высокомолекулярных соединений нефти. Поэтому применение гексана для всех типов НП без учёта особенностей их состава, а также при мониторинге нефтезагрязненных территорий не дает достоверной информации об уровне загрязнения почв.

В исследованиях [10] показаны преимущества хлороформной экстракции, позволяющей определять в почвах содержание углеводородов различной природы и их производных, в том числе и образующихся при

трансформации углеводородных соединений нефти, которые не экстрагируются гексаном.

Хлороформ и четыреххлористый углерод, в отличие от гексана, извлекают из почвенных и грунтовых проб не только углеводородные, но и гетероорганические компоненты. Последние могут быть как техногенного, так и природного происхождения, что, безусловно, важно учитывать при оценке уровня и характера загрязнения почв НП.

Согласно общепринятым методикам [12, 13], полученный экстракт пропускают через хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия, для удаления полярных органических соединений, которые принимаются за нативную составляющую органического вещества почв. В этом случае на колонке осаждаются не только органические вещества природного происхождения, но и полярные соединения, присущие техногенному загрязнению. Их количество возрастает в результате испарения лёгких фракций и частичной трансформации нефтезагрязнения под воздействием процессов химического и бактериального окисления. Таким образом, при изучении загрязнений, вызванных разливами нефти и тяжелых НП, данная методика будет неэффективна, поскольку остаются неучтенными разнообразные гетеросодержащие органические соединения нефти (смолистые и асфальтеновые компоненты), содержание которых может достигать 30 – 35 % [14, 15]. В первую очередь это относится к территориям объектов хранения нефти и НП - нефтебазы, автозаправочные станции, где загрязнение сформировалось в процессе многолетней эксплуатации и является результатом многолетнего накопления тяжелых компонентов вследствие многократных разливов и утечек. При мониторинге подобных объектов большая часть высокомолекулярных гетероорганических соединений (т.е. часть нефтезагрязнения), привнесённых в почву в результате техногенного загрязнения, оказывается неучтённой.

В данной работе проведен сравнительный анализ применения гексана и хлороформа для холодной экстракции при определении остаточного содержания НП в почвах гравиметрическим методом. Для этого навеску почвы помещали в химический стакан и заливали растворителем (200 мл) периодически перемешивая. Продолжительность экстракции и количество растворителя, для экстракции зависит от количества органического вещества в пробах почв, от степени их загрязненности НП. В среднем на загрязненные пробы расходуется 2 л растворителя. Экстракцию можно считать завершённой, когда свежая порция растворителя в течение 10-12 часов остается неокрашенной или приобретает слабую окраску, незначительную по сравнению с начальной. По окончании экстрагирования полученный раствор отфильтровывался, растворитель отгонялся на водяной бане. Экстракт переводился в бюксы и доводился до постоянного веса в вакуумном шкафу.

За остаточное содержание НП в почвах принимался выход экстрактов - хлороформенного битумоида (ХБ) и гексанового битумоида (ГБ).

Пробы почв были отобраны с территорий объектов нефтегазового комплекса с многолетней эксплуатацией – нефтебазы и нефтепромысла.

Полученные результаты показали, что использование в качестве растворителя гексана по сравнению с хлороформом, существенно занижает содержание НП в пробах почв за счет недоэкстрагирования высококипящей

части нефти и тяжелых НП. Хлороформ по сравнению с гексаном обеспечивает более полное извлечение НП, в том числе продуктов трансформации исходного нефтезагрязнения при анализе старых разливов. Из таблицы 1 видно, что при использовании гексана может быть недоэкстрагированно от 10,7 до 48 % органических веществ.

Таблица 1

Сравнение выхода хлороформенного и гексанового экстрактов из проб почв с места аварийного разлива нефти (гравиметрический метод)

№ п/п	Растворитель		Количество недоэкстрагированных ОВ, %
	гексан	хлороформ	
	Выход ГБ, % на породу	Выход ХБ, % на породу	
1	7,6000	8,4112	10,7
2	22,0894	26,4378	19,7
3	2,9924	4,4315	48,1

*ГБ** - гексановый битумоид

*ХБ*** - хлороформенный битумоид

Для выяснения особенностей химической структуры ХБ и ГБ был использован метод ИК-Фурье спектроскопии. Как видно из рисунков 1 и 2, хлороформ по сравнению с гексаном извлекает большее количество кислородсодержащих органических соединений (полосы поглощения 1700 см^{-1} , 1170 , 3300 см^{-1}) и ароматических циклов (полосы поглощения 1600 , 880 , 810 , 750 см^{-1}), на что указывают более высокие значения относительных коэффициентов поглощения структурных групп в ХБ по сравнению с ГБ (рис. 2).

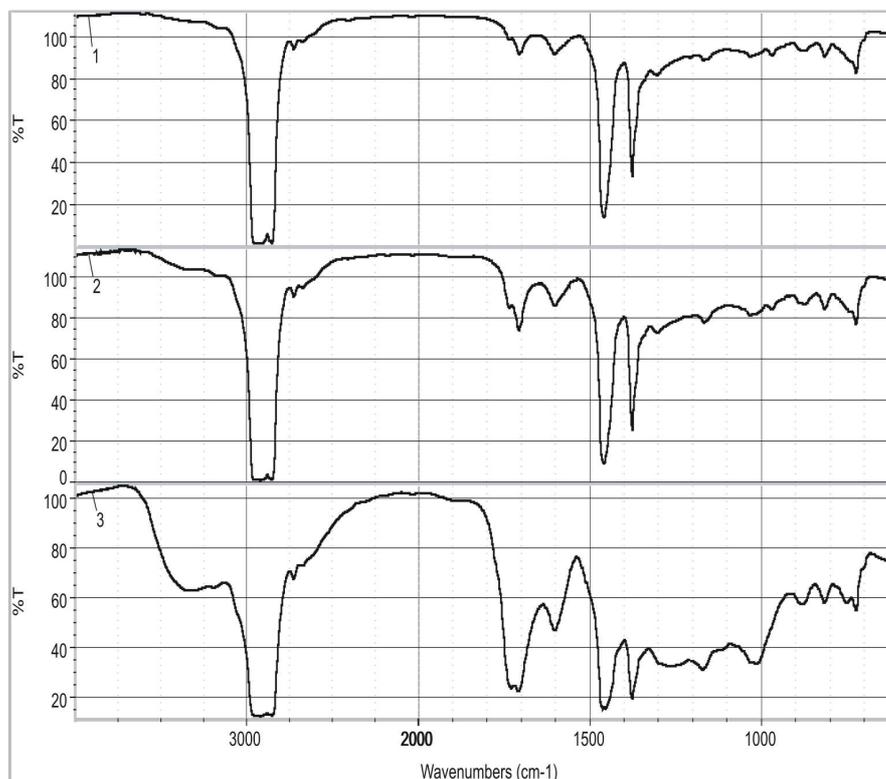


Рис. 1. ИК-спектры битумоидов пробы 3 (см табл. 1), загрязненной нефтью: гексановый битумоид (1), хлороформенный битумоид (2), хлороформенный битумоид после гексановой экстракции (3).

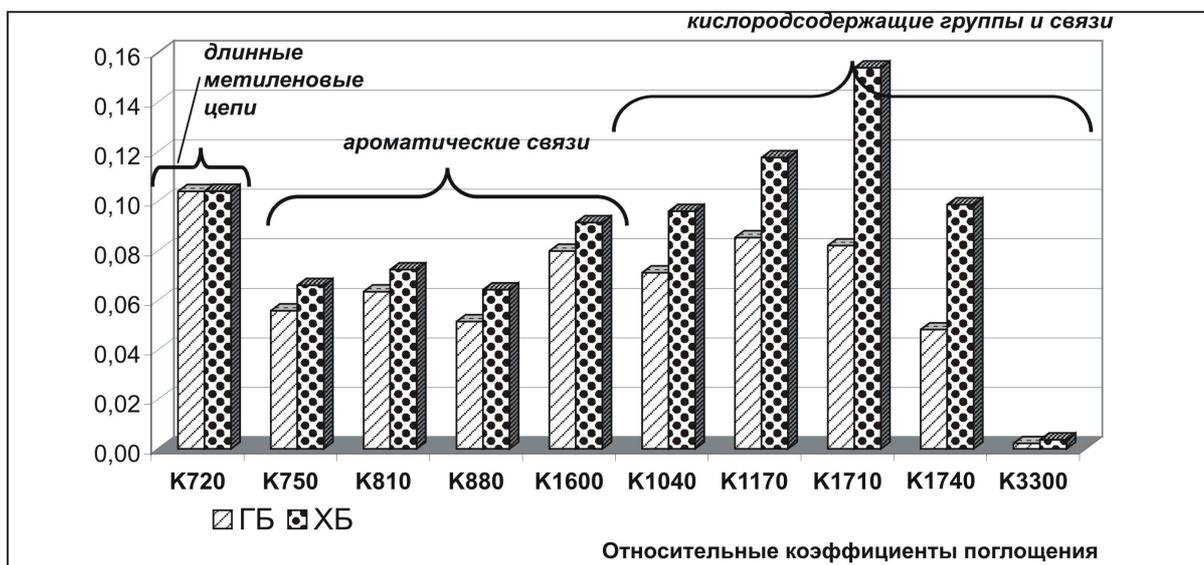


Рис. 2. Сравнительная спектральная характеристика гексанового и хлороформенного битумоида (проба 3, см. табл. 1).

Обозначения: относительные коэффициенты поглощения $K_v = D_v/D_{1460}$, где v – волновое число, D – оптическая плотность

Для изучения состава недоэкстрагированных гексаном высокомолекулярных соединений нефти, была проведена последующая экстракция этих же проб хлороформом. Из данных структурно-группового состава полученного экстракта видно (рис. 1, спектр 3, рис. 3), что хлороформом дополнительно извлекаются кислородсодержащие соединения, которые могут входить в состав как нативной составляющей органического вещества почв, так и продуктов трансформации нефти. Дополнительно извлеченный хлороформенный экстракт по сравнению с гексановым содержит в 1,5-2 раза больше ароматических углеводородов, которые, главным образом, относятся к нефтяным компонентам загрязнения. Таким образом, при определении остаточного содержания НП в почвогрунтах и донных осадках оптимальным является использование хлороформа в качестве растворителя, который обеспечивает более полное извлечение нефтяных компонентов, что важно при определении остаточного содержания НП.

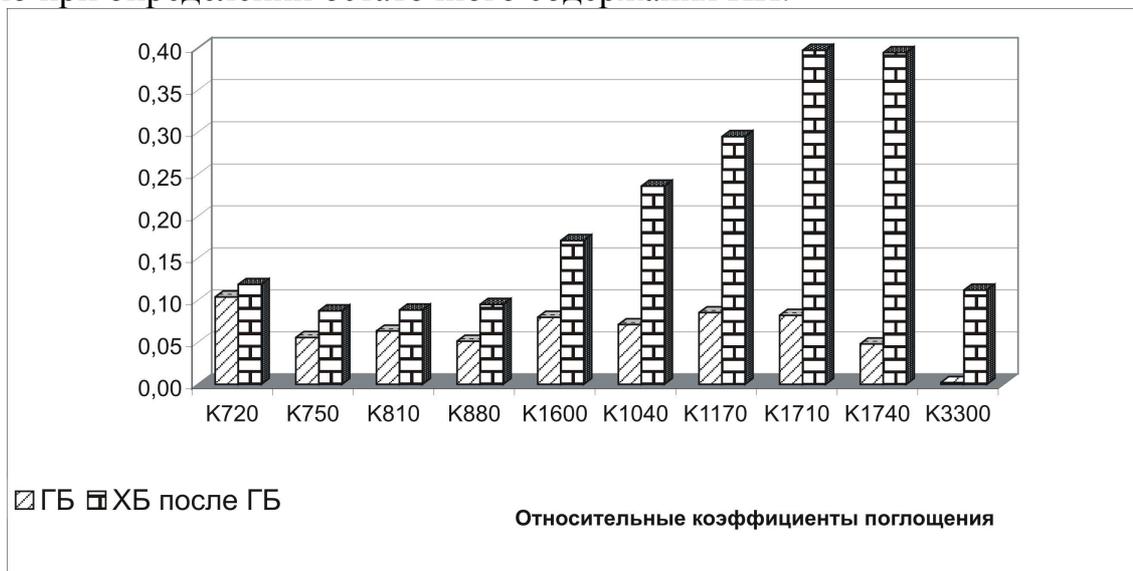


Рис. 3. Сравнительная спектральная характеристика гексанового битумоида (проба 3, см. табл. 1) и хлороформенного, выделенного после гексановой экстракции.

Для изучения полноты экстракции компонентов нефтезагрязнения был проведен эксперимент по сравнительному изучению степени извлечения компонентов нефтезагрязнения методами холодной и горячей экстракции хлороформом. Для этого были выбраны пробы почв с территории нефтебазы с высоким (табл. 2, проба **A**) и низким (пробы **B** и **C**) выходом ХБ.

Битумоиды (хлороформенные экстракты) из проб почв извлекали *горячей экстракцией* и *холодной экстракцией*. Горячая экстракция проводилась в аппарате Сокслета [16], для этого навеска почвы (150-200 г) загружалась в подготовленную гильзу и экстрагировалась хлороформом.

Полученные результаты показали, что в процессе горячей экстракции происходит более полное извлечение органических веществ по сравнению с холодной (табл. 2). Количество извлеченных органических веществ оказалось выше на 22-37 %. С уменьшением содержания битумоида в пробах содержание недоэкстрагированных компонентов возрастает.

Таблица 2

Содержание ХБ в пробах почв с территории нефтебазы, полученных с помощью холодной и горячей экстракции

Проба	Экстракция		Количество недоэкстрагированных компонентов	
	Выход ХБ, % на породу		% на породу	% на битумоид
	холодная	горячая		
A	1,3939	1,7874	0,3935	22
B	0,0420	0,0583	0,0163	28
C	0,0278	0,0441	0,0163	37

Методом ИК-спектроскопии проведено сравнение химической структуры экстрактов, полученных горячей и холодной экстракцией. ИК-спектры ХБ оказались однотипными (рис. 4, спектры 1 и 2), что может свидетельствовать о близком структурно-групповом составе экстрактов, полученных разными способами. Для изучения состава недоэкстрагированной части провели исчерпывающую экстракцию, т.е. дополнительную горячую экстракцию после холодной. Было установлено, что по составу и особенностям химической структуры «доэкстрагированная» часть соответствуют нативному органическому веществу почв. На это указывают как тип ИК-спектров (рис. 4, спектр 3), так и высокие относительные коэффициенты поглощения кислородсодержащих групп (табл. 3). Значение коэффициентов поглощения карбонильных (K1720 и K1740) и гидроксильных (K3400) групп увеличивается в последовательности: холодная экстракция – горячая – горячая после холодной.

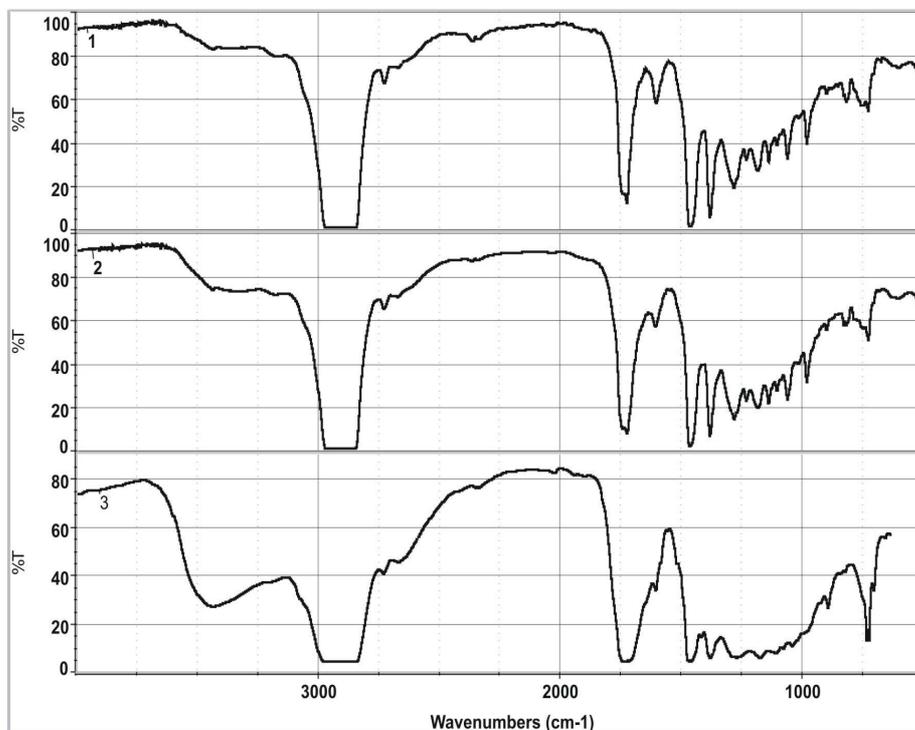


Рис. 4. ИК-спектры ХБ пробы А, полученного в результате холодной экстракции (1); горячей экстракции (2); горячей после холодной (3)

Таблица 3

Относительные коэффициенты поглощения кислородсодержащих групп в спектрах проб А и В

Экстракция	Проба					
	А			В		
	K_{1720}	K_{1740}	K_{3400}	K_{1720}	K_{1740}	K_{3400}
Холодная	0,44	0,37	0,03	-	0,63	0,09
Горячая	0,61	0,54	0,06	0,47	0,85	0,08
Горячая после холодной	1,02	1,03	0,38	1,39	1,08	0,20

Таким образом, для концентрирования компонентов нефтезагрязнения из почвенных проб выбран метод холодной экстракции хлороформом как экспрессный по сравнению с горячей. Учитывая, что недоэкстрагированные компоненты представляют собой, главным образом, органическое вещество почв, то в рамках поставленной задачи - определение остаточного содержания НП методику холодной экстракции хлороформом можно считать оптимальной. Это позволяет уменьшить ошибку определений по сравнению с экстракцией гексаном и горячей экстракцией хлороформом.

Метод холодной экстракции хлороформом можно рассматривать как наиболее информативный для обнаружения нефтезагрязнения. Выделенные при этом экстракты в ходе дальнейших исследований позволяют получить дополнительную информацию для оценки качества рекультивационных работ на загрязненных территориях и выбора эффективных способов очистки нефтезагрязненных почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376с.
2. Справочник инженера-эколога нефтегазодобывающей промышленности по методам анализа окружающей среды. Часть 2. - М.: Недра, 1999. - 634 с.
3. Хаустов А.П., Редина М.М., Луценкова Е.О. Проблемы трансформации углеводородных загрязнений при аварийных разливах // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. - №6. – С. 8-13.
4. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions. // Edited by Dennis M. Filler, Ian Snape and David L. Barnes. Cambridge University Press. 2008. 109-125 pp.
5. Turlough F.G. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (ПАУ) residues from a clay soil using sonification and a soxhlet procedure: a comparative study // Journal of Environmental Monitoring. – V. 001. - 1999. P. 63-67.
6. Немировская И.А. Углеводороды в воде и донных осадках в районе постоянного нефтяного загрязнения // Геохимия. – 2007. - №7. - С. 704-717.
7. Ильичев Р.Б., Вакуленко М.В., Жариков С.Н., Ильичев Б.А. Содержание битумоидов в зональных почвах Европейской части России // Почвоведение. - 2001. - №11. - С.1392-1401.
8. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. – Издание второе дополненное и исправленное. - М.: Изд-во Лаб-Пресс, 2005. – 756 с.
9. Morselli L., Setti L., Iannuccilli A., Maly S., Dinelli G., Quattroni G. Supercritical fluid extraction for the determination of petroleum hydrocarbons in soil // Journal of Chromatography A. – V. 845. - Issue 1-2. - 11 June 1999. - P. 357-363.
10. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 208 с.
11. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. – М.: Недра, 2001. – 94 с.
12. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ПНД Ф 16.1.21-98. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. Методика допущена для целей государственного экологического контроля. - М., 1998.
13. РД 52.10.556-95. Определение нефтяных углеводородов.
14. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв: Учеб. пособие / Под ред. Д.С. Орлова, В.Д. Васильевской. – М.: Изд-во МГУ, 1994. - 272 с.
15. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – С.-Пб., 2000 – 250 с.
16. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. - Л.: Недра. Ленинградское отд-ние, 1966. - 315 с.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА

Медков М.А., Грищенко Д.Н., Стеблевская Н.И., Курявый В.Г., Кайдалова Т.А.

Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, Проспект 100-лет Владивостоку, 159, Россия

A NEW METHOD OF OBTAINING OF POWDERS AND COATINGS FROM HYDROXYAPATITE

Medkov M.A., Grishchenko D.N., Steblevskaya N.I., Kuryavyi V.G., Kaidalova T.A.

Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Prosp. Stoletiya, 159, Vladivostok, 690022, Russia

Techniques of metal phosphates obtaining by interaction of metal oleinate and tributylphosphate (TBPh) solutions were offered. They lets to obtain low-sized powders and coatings of hydroxyapatite doped with strontium, zinc, copper, iron, etc. which are an integral part of the bone tissue.

The most convenient way of obtaining of organic solution with a certain TBPh: Ca ratio is dissolving of a carboxylate, in particular calcium oleinate, in diluted TBPh solution. Benzene, toluene, turpentine, etc. may be used as TBPh solvent. Dissolving of calcium carboxylate in the mixture of TBPh and an organic solvent results in formation of a true solution without suspended particles. For calcium phosphates synthesis, distillation off the solvent is followed by pyrolysis of the precursor at 600°C. Depending on TBPh : Ca ratio in an inert solvent one can obtain different phosphates such as tricalcium phosphate, calcium pyrophosphate, hydroxyapatite. Another convenient method of hydroxyapatite obtaining consists in dissolving of calcium salts or hydroxide directly in oleic acid at 200°C with following addition of calculated amounts of TBPh and pyrolysis at 600°C. These two methods result in formation of hydroxyapatite particles with different sizes and different morphology. Possibilities of the methods have been demonstrated on example of strontium inclusion into hydroxyapatite.

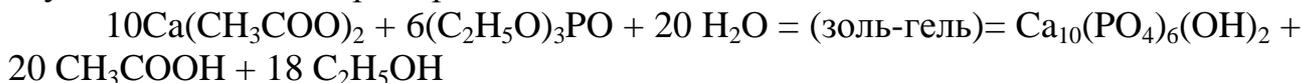
1. Введение

В последние десятилетия во всем мире ведутся поиски биосовместимых материалов с целью использования их в травматологии, ортопедии и стоматологии. Наиболее близкими минеральной составляющей костной ткани являются керамические материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1].

Важную роль в составе биологического гидроксиапатита играют неорганические компоненты, в частности катионы натрия, стронция, меди, цинка и анионы фтора, карбоната и хлора. Известно, что эти элементы влияют на такие характеристики костного минерала, как кристалличность, поведение при разрушении и механические свойства. Описаны также биологические эффекты неорганических соединений, влияющие на процессы, связанные с образованием кости, важные для терапии болезней и разрушения костей [2, 3].

Чаще всего синтез фосфатов кальция осуществляют из водных растворов с использованием процессов гидролиза и осаждения. Сложность одновременного контроля большого числа управляющих параметров синтеза гидроксиапатита методом осаждения из водных растворов (рН, состав и концентрации реагентов и примесей, порядок и скорость перемешивания, температура, время) на практике может привести к плохой воспроизводимости состава и морфологии частиц [4]. Некоторые недостатки присущи также

другим методам синтеза, а именно высокотемпературным твердофазным (системы CaO-P₂O₅) и золь-гель технологии. Твердофазный метод синтеза требует продолжительного отжига при высоких температурах и приводит к получению крупнокристаллических материалов. Золь-гель методы [5-7] осуществляемые, например, по схеме:



как правило, отличаются длительностью процесса и многостадийностью. Другой не менее важной задачей является разработка удобных методов введения в гидроксипатит вышеперечисленных допирующих элементов.

Цель данной работы – разработка универсального метода получения гидроксипатита и фосфатов других металлов, являющихся неотъемлемой частью костного минерала.

2. Экспериментальная часть.

Метод синтеза А. Водные растворы олеата натрия C₁₈H₃₃O₂Na (Merck) и хлорида кальция CaCl₂ ·4H₂O (Merck) смешивали в мольном соотношении 2:1. Смеси перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут для образования нерастворимого в воде олеата кальция. Осадок олеата кальция фильтровали, промывали водой и сушили в течение 24 часов при комнатной температуре. После определения содержания кальция в олеате кальция его растворяли в бензоле при температуре 50°C. В раствор олеата кальция в бензоле добавляли рассчитанные количества бензольного раствора трибутилфосфата (ТБФ). Мольные отношения Ca:ТБФ в этих смесях соответствовали отношениям 1,5-1,7:1. После отгонки растворителя смеси нагревали в течение 1 часа при температуре 200°C, затем прокаливали в муфельной печи до температуры 600°C со скоростью нагрева 10°/мин и охлаждали до комнатной температуры, не вынимая из печи.

Аналогичным образом получали образцы со стронцием.

Метод синтеза Б. Хлорид кальция CaCl₂ ·4H₂O смешивали с олеиновой кислотой C₁₈H₃₄O₂ (Merck) в мольном соотношении 1:2. Смесь нагревали при температуре 200° до полного растворения хлорида кальция. После этого добавляли бензольный раствор ТБФ (Merck) таким образом, чтобы мольное отношение Ca:ТБФ было равно 1,67:1. Полученную смесь нагревали в течение 1 часа при температуре 200°, затем прокаливали в муфельной печи до температуры 600° со скоростью нагрева 10°/мин и оставляли в ней остывать до комнатной температуры. Аналогичным образом действовали с тетрагидратом нитрата кальция Ca(NO₃)₂ ·4H₂O (Merck) или ацетатом кальция (Merck).

В работе использовали также нитрат стронция и ацетаты меди и цинка (Merck).

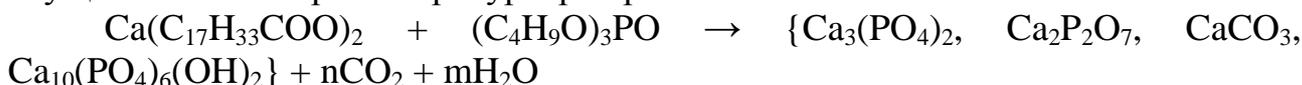
Дифрактограммы образцов снимали на дифрактометре D8 ADVANCE в CuKα-излучении с графитовым монохроматором. Состав полученных порошков контролировали с помощью рентгенофазового анализа с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Параметры элементарных ячеек уточнялись по порошковым данным, дифрактограммы сняты в режиме статистического набора информации (step:0.020°, step time:10s). Для определения размеров и морфологии наночастиц использовали метод сканирующей электронной микроскопии. ЭСМ изображения порошков

получали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S5500. Порошок наносился на липкую углеродную ленту (carbon tape), закреплённую одной из сторон на предметном столике микроскопа, затем напылялся слоем золота, толщиной около 10 нм.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез ГАП и допирование.

Наиболее удобным методом получения органических растворов с заданным соотношением ТБФ : Са, на наш взгляд, является растворение карбоксилата, в частности олеата кальция, в разбавленном растворе ТБФ (метод А). В качестве растворителей ТБФ могут быть использованы бензол, толуол, скипидар и др. При растворении карбоксилата кальция в смеси ТБФ и органического растворителя образуется истинный раствор, не содержащий взвесей. После отгонки растворителя для синтеза фосфатов кальция осуществляется пиролиз прекурсора при 600⁰С по схеме:



В зависимости от соотношения ТБФ : Са в инертном растворителе возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит. Кроме того, эта методика синтеза позволяет получать частично замещенный гидроксиапатит, в частности на карбонато-группу, а также вводить в виде карбоксилатов допирующие элементы, такие как магний, стронций, цинк, медь, железо и т.д. В частности, при уменьшении соотношения ТБФ : Са в органической фазе в результате пиролиза образуется смесь ГАП с карбонатом кальция (рис. 1).

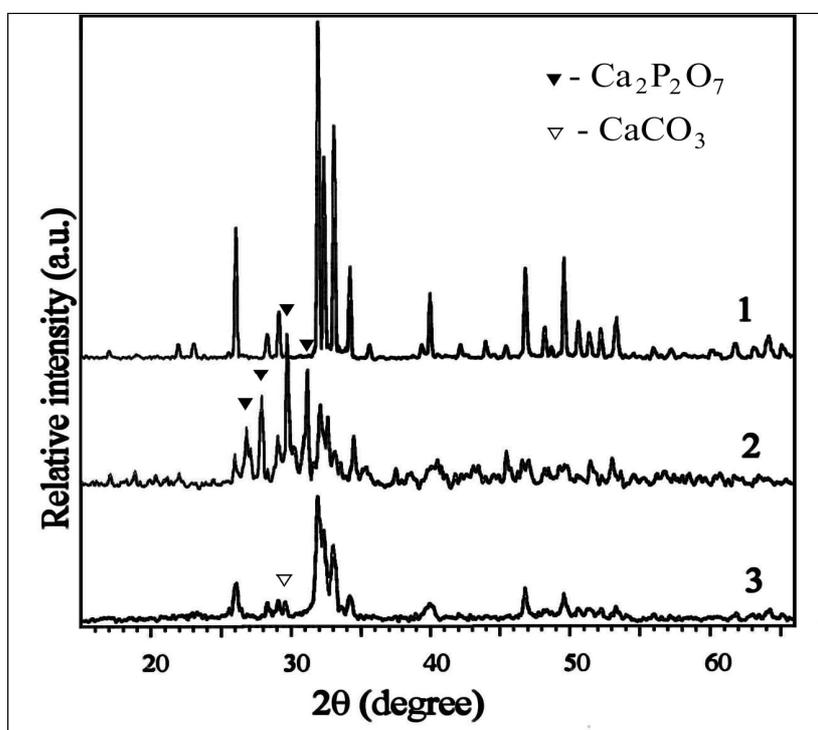


Рис. 1. Дифрактограммы фосфатов кальция:

- 1 - ГАП;
- 2 - ГАП+Ca₂P₂O₇;
- 3 - ГАП+CaCO₃.

В последнее время большое внимание уделяется влиянию стронциевого замещения на свойства биологических материалов на основе ГАП [3, 8-10].

При пиролизе раствора олеата стронция с ТБФ образуется соединение состава Sr₁₀(PO₄)₆(OH)₂, изотипное гидроксиапатиту. При смешивании

растворов стронция и кальция получены образцы гидроксиапатита, в котором атомы кальция частично замещены на стронций, с содержанием стронция от 10 до 50%. Такие количества вводимого стронция не имеют практического значения, но демонстрируют возможности метода.

Аналогично мы получили фосфаты меди и цинка при пиролизе растворов олеатов этих металлов с ТБФ. При этом в случае меди образуется $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Отличительной особенностью синтеза фосфата цинка является то, что во время осаждения олеата цинка при взаимодействии олеата натрия с хлоридом цинка осадок захватывает ионы натрия. В результате при пиролизе раствора олеата цинка с ТБФ образуется соединение состава $\text{Na}_9\text{Zn}_{21}(\text{PO}_4)_{17}$. Для допирования ГАП этими металлами, как и в случае со стронцием, достаточно вводить необходимые количества растворов олеатов этих металлов с ТБФ в растворы кальция с последующим их пиролизом.

Таким образом, предлагаемая методика, на наш взгляд, весьма удобна и является универсальной для получения материалов на основе гидроксиапатита, допированных стронцием, медью и цинком.

Для введения в состав ГАП фтора удобно использовать трифторуксусную кислоту или трифторуксусный ангидрид, которые вводятся в органический раствор на стадии синтеза ГАП.

Другим удобным методом получения гидроксиапатита является метод растворения солей или гидроксида кальция непосредственно в олеиновой кислоте при 200°C с последующим добавлением рассчитанных количеств ТБФ (Метод Б). Для этого нами использованы соли: хлорид, нитрат и ацетат кальция. В результате исследования фазового состава полученных продуктов установлено, что в случае использования нитрата и ацетата кальция образуется ГАП, а в случае хлорида кальция ГАП с примесью хлорапатита состава $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$.

Следует отметить, что эти два метода приводят к образованию частиц ГАП с разными размерами и разной морфологией.

3.2. Фазовый состав.

Полученные рентгенографические данные указывают на то, что с увеличением количества Sr-замещенного катиона в ГАП происходит увеличение параметров элементарной ячейки без изменения симметрии кристалла (табл.1).

Таблица 1. Изменение параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ при замещении Ca на Sr.

Образец	a = b, Å	c, Å
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,407	6,871
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 10\% \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,432	6,897
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 40\% \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,549	7,014
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 50\% \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,573	7,072
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,763	7,241

В статье [3] допущена досадная опечатка, где указано, что параметры a=b уменьшаются при замещении Ca на Sr, а приведенные в этой статье на рис. 1 данные и полученные нами результаты (рис.2) говорят об обратном.

Смещения отражений (002) и (300) в сторону малых углов 2θ соответствуют увеличению параметров.

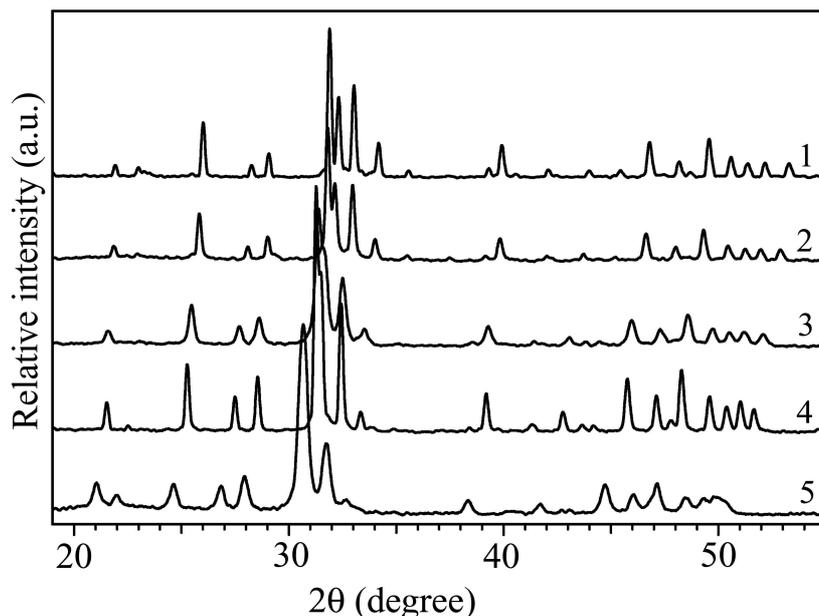


Рис. 2.
Дифрактограммы:
1 - 100% ГАП;
2 - 90% ГАП + 10% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; ;
3 - 60% ГАП + 40% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
4 - 50% ГАП + 50% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
5 - 100% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

3.3. Размеры и морфология частиц.

На рис. 3 представлены микрофотографии частиц полученных образцов.

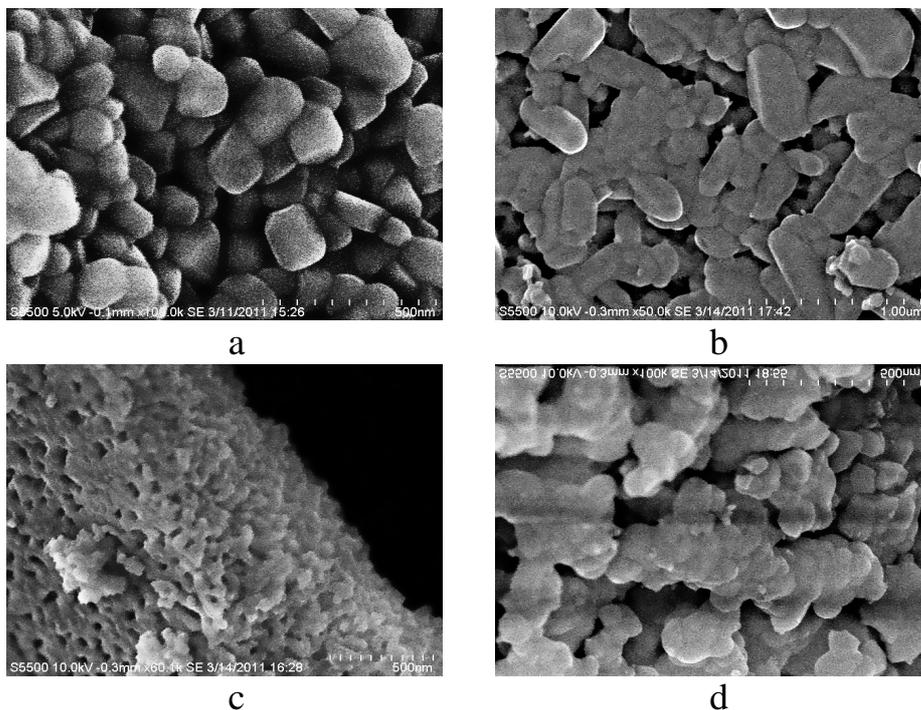


Рис. 3 ЭСМ изображения порошков:
а - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ + $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$ (метод Б),
б - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (метод А),
с - $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (метод А),
д - 50% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ + 50% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (метод А).

Образец «а» составлен из кристаллических частиц с поперечными размерами 50–300 нм, со среднестатистическим размером 150 нм. Образец «б» представлен слипшимися частицами, имеющими удлиненную, оплывшую, близкую к призматической форму. Среднестатистические размеры частиц 150x150x300 нм. Слипшиеся частицы образуют пористый агломерат со щелевидной формой пор, средняя ширина которых 100 нм. Образец «с» состоит из плотно слипшихся частиц с поперечными размерами не более 50 нм.

Слипшиеся частицы образуют пористый агломерат с круглыми порами диаметром 50 ± 20 нм. Образец «d» составлен из слипшихся между собой комков частиц. Поперечные размеры комков 100-300 нм. Размеры частиц, составляющих комки, 50 ± 20 нм. Слипшиеся комки образуют пористый агломерат с размерами пор 100 нм. Таким образом, при замещении кальция стронцием, происходит уменьшение размера частиц ГАП, что согласуется с данными [3].

На рис. 4 представлены микрофотографии образца ГАП, полученного методом Б. В отличие от образца, полученного методом А, этот образец представлен в виде плотной массы, состоящей из прилегающих одна к другой частиц с размерами не более 20 нм (рис. 4 с). Вещество сформировано в виде растрескавшегося слоя (рис. 4 а, d). Верхняя часть слоя покрыта пористой коркой (рис. 4 а, d, e, f). Средний размер пор 50 нм (рис. 4 а). Глубина пор до 500 нм (рис. 4 e, f).

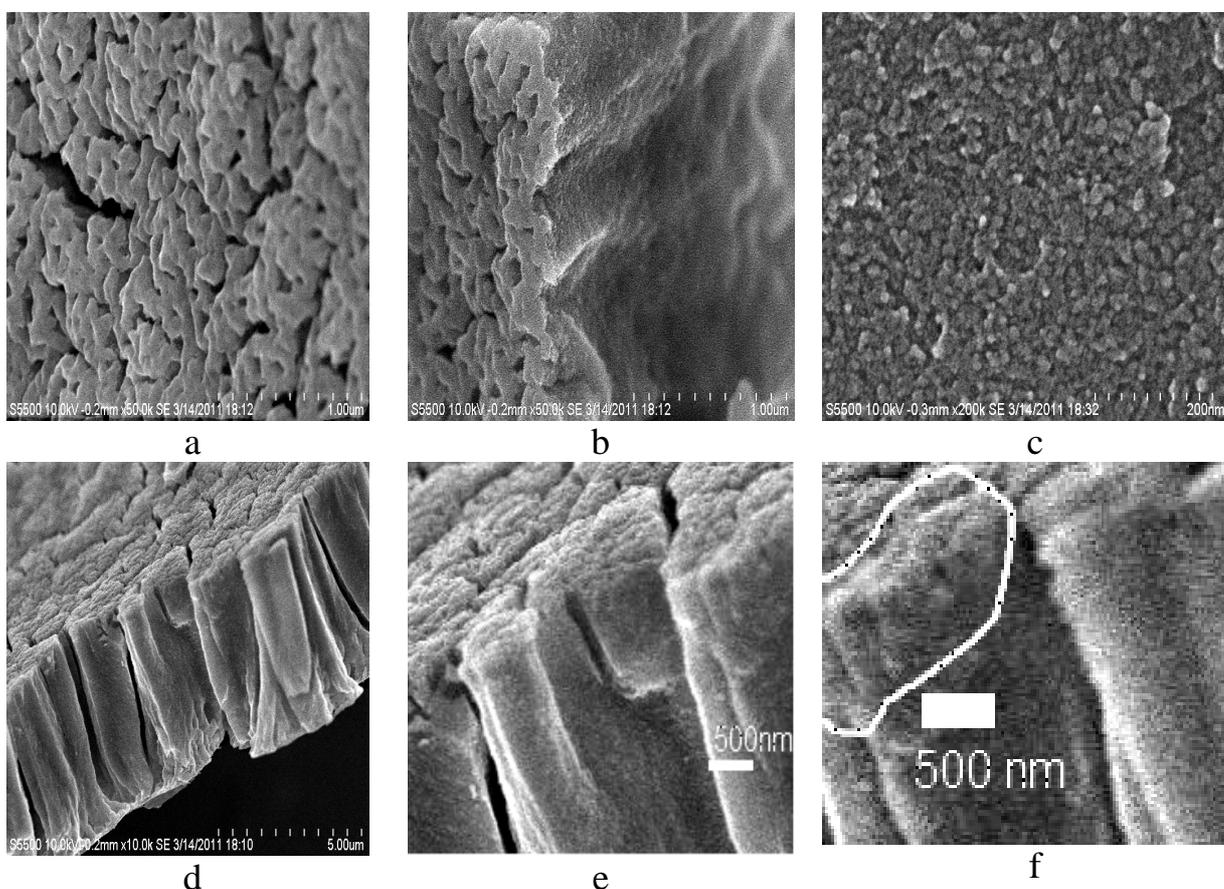


Рис. 4. ЭСМ изображения порошка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Метод Б).

3.4. Получение покрытий.

Ещё одним достоинством предлагаемых методик, на наш взгляд, является возможность и простота нанесения пленок, в частности гидроксиапатита, на инертные керамические материалы, такие как оксиды титана и алюминия и материалы на основе Hi-Nicalon. Как уже было отмечено, при растворении олеата кальция в смеси ТБФ и органического растворителя образуется истинный раствор, не содержащий взвесей. Для получения покрытий керамика пропитывается вышеуказанным раствором. Далее следуют стадии отгонки растворителя и обжига при температуре 600°C . Безоксидные керамические композиционные материалы (ККМ), главным образом типа SiC/SiC, являются

перспективными для использования в качестве имплантов. Они обладают низкой плотностью, благодаря чему их удельные прочностные характеристики выше, чем у металлических материалов. На рис. 5 представлены дифрактограммы карбидокремниевое волокна Hi-Nicalon с покрытием ГАП.

Как видно из рис. 5, на дифрактограммах рентгеноаморфного волокна после нанесения нескольких слоев раствора, содержащего олеат кальция и ТБФ, с последующим обжигом появляются линии, соответствующие покрытию из гидроксиапатита.

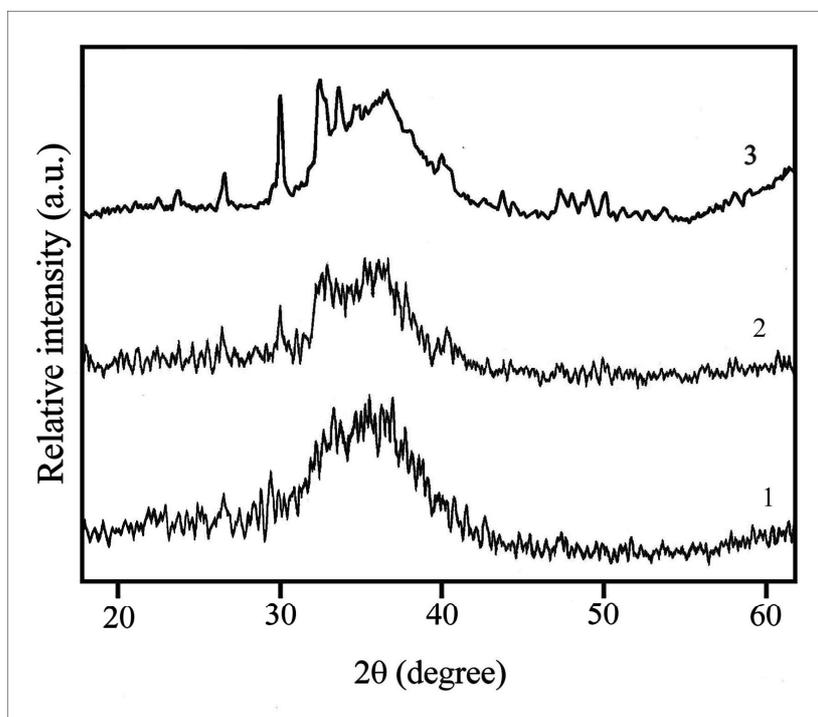


Рис. 5. Дифрактограммы волокна Hi-Nicalon с покрытием ГАП:

- 1 - один слой;
- 2 - три слоя;
- 3 - шесть слоев.

4. Заключение

Разработан простой универсальный метод получения фосфатов металлов взаимодействием растворов олеатов металлов с раствором трибутилфосфата. Метод позволяет получать низкоразмерные порошки и покрытия гидроксиапатита, допированные примесями, являющимися неотъемлемой частью костной ткани. Возможности метода продемонстрированы на примере введения в гидроксиапатит стронция.

Литература

1. Dorozhkin V. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials* 2010; 31 (7): 1465-1485.
2. Yang L., Perez-Amodio S., Florens Y.F., Groot B., Everts V. et al. The effects of inorganic additives to calcium phosphate on in vitro behavior of osteoblasts and osteoclasts. *Biomaterials* 2010; 31 (11): 2976-2989.
3. Hanifi A., Fathi M.H., Sadeghi H M. Effect of strontium ions substitution on gene delivery related properties of calcium phosphate nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Med* 2010; 21: 2601-2609.
4. А.Г. Вересов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. *Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2004; 48 (4): 52-64.

5. Tkalcec E., Sauer M., Nonninger R., Schmidt H. Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings. *J. Mater. Sci* 2001; 36 (21): 5253-5263.
6. Liu D-M., Troczynski T., Tseng W.J. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials* 2001; 22 (13): 1721-1730.
7. Masuda Y., Matubara K., Sakka S. Synthesis of hydroxyapatite from metal alkoxides through sol-gel technique. *J. Ceram. Soc. Japan* 1990; 98 (10): 1266-1277.
8. Matsunaga K., Murata H. Strontium Substitution in bioactive calcium phosphates: A first-principles study. *J. Phys. Chem. B.* 2009; 113 (11): 3584-3589.
9. Gentleman E., Fredholm Y. C., Jell G., Lotfibakhshaiesh N., O'Donnell M.D., Hill R.G. and Stevens M.M.. The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro. *Biomaterials* 2010; 31 (14): 3949-3956.
10. Li Y., Li Q., Zhu S., Luo E., Li J., Feng G. et al. The effect of strontium-substituted hydroxyapatite coating on implant fixation in ovariectomized rats. *Biomaterials* 2010; 31 (34): 9006-9014.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ(V), ВАНАДИЯ(IV) И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Симонова Т.Н.¹, Дубровина В.А.¹, Портнянский В.Ю.²

¹Донецкий национальный университет,

г. Донецк, 83000, ул. Университетская, 24

²Государственная экологическая инспекция в Донецкой области,

г. Донецк, пр. Мира, 2 Б

EXTRACTION AND DIVISION OF VANADIUM(V), VANADIUM(IV) AND THEIR SPECTROPHOTOMETRY DETERMINATION WITH THE USE OF BIPHASIC AQUEOUS SYSTEMS

Simonova T.N.¹, Dubrovina V.A.¹, Portnanskiy V.J.²

¹Department of analytical chemistry, Donetsk national university,

Donetsk, Universytetska street 24

²A state ecological inspection is in the Donetsk area,

UKRAINE, Donetsk, Mira street 2B

The extraction systems isopropyl alcohol, polyethylene glycol – ammonium sulphate – 4-(2-pyridylazo)resorcinol, ammonium thiocyanate was suggested for selective extraction, division for the vanadium(V) and vanadium(IV) and spectrophotometric determination in extract. The relative standard deviation is not greater than 0.06. The duration of determination is 20 min. The detection limit for the extraction-spectrophotometric procedure of vanadium(V) in the presence of vanadium(IV) is 1.4 µg/dm³.

Предложены экстракционные системы изопропиловый спирт, полиэтиленгликоль – сульфат аммония – 4-(2-пиридилазо)резорцин, тиоцианат аммония – вода для избирательного извлечения, разделения ванадия(V) и ванадия(IV) с последующим спектрофотометрическим определением в экстракте. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,06. Время определения – 20 мин. Предел обнаружения экстракционно-фотометрического определения ванадия(V) в присутствии ванадия(IV) составляет 1,4 мкг/дм³.

ВВЕДЕНИЕ

Идентификация химических форм ванадия вследствие различной токсичности соединений V(V) и V(IV) имеет важное значение при его определении в экологических и биологических объектах [1-5].

Для отдельного определения ванадия(V) и ванадия(IV) предложены вольтамперометрические, каталитические, ЭПР и др. методы. Определение этих форм методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой проводят после их предварительного разделения экстракцией, ионной хроматографией, капиллярным электрофорезом и др. [1, 2, 4-7].

Для извлечения и разделения ванадия(IV) и ванадия(V) чаще всего применяют жидкостную и твердофазную экстракцию. При этом извлекаются обе формы ванадия или только одна из них. В литературе описаны экстракционные методы разделения V(IV) и V(V) с применением *N*-циаммонил-*N*-(2,3-ксилил)гидроксиламина в толуоле, трибромпирогаллола, 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР), родамина 6G, тиоцианат-ионов в

присутствии органических оснований в дихлорэтано, изоамиловом спирте, хлороформе, бензоле [1, 4, 8, 9] и др. Отдельные методики разделения недостаточно избирательны, требуют использования токсичных и малодоступных экстрагентов.

Задача поиска других эффективных, доступных и малоопасных экстрагентов остается актуальной. Опасность экстрагентов можно снизить применением двухфазных водных систем на основе полимеров, спиртов, кетонов, используемых для разделения, концентрирования редких, цветных, драгоценных и др. металлов [10, 11].

Нами осуществлена экстракция комплексов ванадия(V) и ванадия(IV) с ПАР и ванадия(IV) с тиоцианат-ионами в двухфазной водной системе [12, 13]. В продолжение проведенных ранее исследований мы изучали оптимальные условия разделения химических форм ванадия, влияние природы высаливателя и селективность извлечения.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение экстракции комплексных соединений ванадия(IV) и ванадия(V) водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе методик их разделения и спектрофотометрического определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали этиловый спирт ректифицированный, изопропиловый спирт, полиэтиленгликоль ПЭГ-115, сульфат, тиоцианат аммония, хлорид, нитрат натрия («х.ч.»), 8-оксихинолин («х.ч.»), 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) (фирмы «Panreac» с содержанием основного вещества >99%). Стандартный раствор ванадия(V) готовили по ГОСТ растворением точной навески аммония ванадиевокислого в дистиллированной воде, ванадия(IV) – растворением точной навески $(VO)SO_4 \cdot 2H_2O$ (ТУ 6-09-4062-75) в бидистиллированной воде. Содержание ванадия(IV) в стандартном растворе контролировали перманганатометрическим титрованием с индикатором ферроином [14]. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3, атомно-абсорбционные – на спектрофотометре Solaar MQZ с электротермической атомизацией. ИК-спектры регистрировали в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 фирмы Thermo Nicolet. ЭПР-спектры регистрировали на опытном приборе Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина. Содержание ванадия и других элементов в равновесных фазах системы определяли титриметрическим, спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Исследования проводили при комнатной температуре.

Выбор высаливателя для извлечения ванадия осуществляли в соответствии с рядом устойчивости его комплексов с неорганическими и органическими лигандами ($NO_3^- < Cl^- < HCOO^- < CH_3COO^- < F^-$, $SO_4^{2-} < HPO_4^{2-} < CH_2(COO)^{2-} < C_2O_4^{2-}$) [1]. Учитывая возможность образования дополнительного комплекса ванадия, в качестве высаливателя выбран сульфат аммония, обеспечивающий также наиболее быстрое и полное расслоение фаз всеми изученными экстрагентами. Соотношение водной и органической фаз составляло 3:1, при котором объем выделившейся органической фазы соответствует объему введенного экстрагента.

Для выбора оптимальных условий извлечения соединений ванадия из растворов изучали влияние рН среды, концентрации реагента, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий ванадий, переменные количества раствора 8-оксихинолина, ПАР или тиоцианата аммония. Содержимое воронки перемешивали и прибавляли необходимый для расслаивания фаз объем раствора сульфата аммония, устанавливали значение рН раствором гидроксида натрия или серной кислоты. Комплекс ванадия экстрагировали 5 см³ экстрагента в течение 1 минуты, что достаточно для достижения экстракционного равновесия. Для комплекса с 8-оксихинолином время экстракции составляло 2 минуты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование шахтных, сточных вод металлургического производства и др. вод Донецкого региона атомно-абсорбционным методом показало, что содержание ванадия находится в интервале 0,002-3,4 мг/дм³ (табл. 1).

Таблица 1

Атомно-абсорбционное определение общего содержания ванадия в сточных и природных водах Донецкого региона

Вода	С(V), мг/дм ³	
Шахтная (шахта центральная-Западная)	0,003	
Шахтная (шахта 3-бис)	<1,3 мкг/дм ³	
Сточная вода (сброс вод предприятия «Миролла»)	0,004	
Вода р. Кальмиус	0,002	
Техническая вода (ККЦ, завод Азовсталь)	0,011	
Оборотная вода из цикла МНЛЗ (завод Азовсталь)	3,4	
Ливневые сточные воды треста Донецкметаллстрой, водоотстойник № 2	2,3	
Шахтная вода (шахта Александровская)	<1,3 мкг/дм ³	
Сточные воды металлургического производства	Проба №1	0,058
	Проба №2	0,030
	Проба №3	0,109
	Проба №4	0,029
	Проба №5	0,011
	Проба №6	0,107

С целью извлечения, разделения форм ванадия, снижения опасности методик анализа изучена экстракция комплексов с 8-оксихинолином, ПАР, тиоцианатом аммония водорастворимыми спиртами и полимерами (табл. 2).

В качестве экстракционных реагентов были изучены 8-оксихинолин, который одним из первых был предложен для экстракционно-фотометрического определения ванадия, ПАР, обладающий высокой

чувствительностью, тиоцианат-ионы – различной реакционной способностью по отношению к ванадию(IV) и ванадию(V) [1].

Комплексы ванадия(V) с 8-оксихинолином, ПАР и ванадия(IV) с тиоцианат-ионами практически полностью извлекаются предложенными экстрагентами (R=92-99%). В присутствии сульфата аммония объем выделившейся органической фазы этилового спирта меньше объема вводимого экстрагента. В связи с этим степень извлечения комплексов ванадия(V) с 8-оксихинолином и ПАР этанолом (R=92-97%) меньше по сравнению с изопропиловым спиртом. По экстракционной способности исследованные экстрагенты сопоставимы с трибутилфосфатом, метилизобутилкетон, органическими основаниями в хлороформе и др.

Таблица 2

Извлечение комплексов ванадия водорастворимыми экстрагентами в присутствии высаливателя сульфата аммония ($c(V)=(2 \cdot 10^{-5} \dots 4 \cdot 10^{-2})$ моль/дм³)

Реагент	Условия экстракции	R, %				
		Ванадий(V)			Ванадий(IV)	
		Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	ПЭГ	Изопропиловый спирт	ПЭГ
8-оксихинолин	pH=4, c(Ox)=0,11 М	97	99	99		
ПАР	pH=5,8, c(ПАР)= $3,2 \cdot 10^{-4}$ М	92	97	92	92	92
	pH=5,8, c(ПАР)= $3,2 \cdot 10^{-4}$ М, c(NH ₄ F)=1М				Не экстрагируется	
NH ₄ SCN	pH=5, c(SCN)=2М			Не экстрагируется	94	95
	c(H ₂ SO ₄)=0,1 М, c(SCN)=0,65-10М			95		

ПАР и тиоцианат-ионы можно использовать для совместного извлечения ванадия(IV) и ванадия(V). Избирательное извлечение ванадия(V) и ванадия(IV) достигается следующими приемами: с ПАР путем маскирования V(IV) фторид-ионами, с тиоцианатом аммония – экстракцией ванадия(IV) полиэтиленгликолем при pH 5. В этих условиях ванадий(V) находится преимущественно в виде анионов VO₃⁻ [1], которые не экстрагируются ПЭГ при pH 5.

Найдены оптимальные условия экстракции исследуемых комплексов:

Реагент	pH	Концентрация реагента, моль/дм ³
8-Оксихинолин	2-6	0,11
ПАР	5-7	$(1,1-6,3) \cdot 10^{-4}$
Тиоцианат аммония	1-5,5, c(H ₂ SO ₄)=2-0,5 моль/дм ³	0,63-10

Интервал рН, при котором наблюдается максимальная экстракция ванадия с 8-оксихинолином и ПАР, обусловлен кислотно-основными свойствами реагентов и гидролизом соединений ванадия. Характер такой зависимости на примере комплекса с ПАР представлен на рис. 1. Экстракция ванадия(IV) с тиоцианат-ионами происходит в широком интервале концентраций серной кислоты и рН, что связано состоянием ванадия в водных растворах.

Концентрация реагента, при которой происходит практически полное извлечение, зависит от устойчивости комплексных соединений. В случае образования более устойчивого комплекса ванадия(V) с ПАР максимальное извлечение наблюдается уже при $c(\text{ПАР})=1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Для полного извлечения ванадия с 8-оксихинолином и тиоцианат-ионами требуются более высокие концентрации.

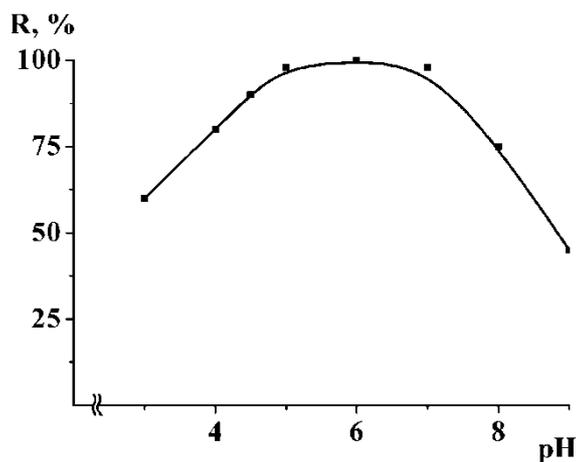


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ванадия(V) от рН среды ($C(V(V))=1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $c(\text{ПАР})=3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

Идентификацию комплексов в водной и органической фазах проводили спектрофотометрическим методом (рис. 2, 3).

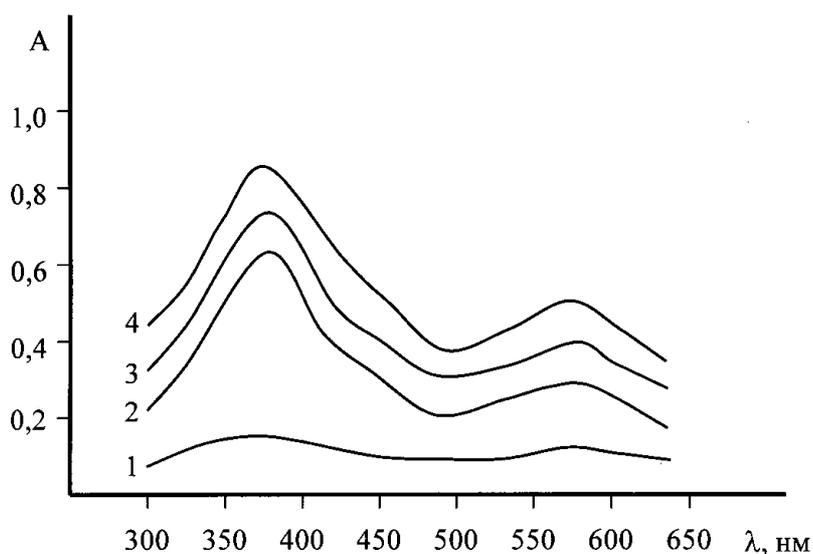


Рис. 2. Спектры поглощения оксихинолината ванадия в органической (2 – ПЭГ-115, 3 – этиловый, 4 – изопропиловый спирты) и водной фазах (1) ($c(V(V))=6,5 \cdot 10^{-5}$, $c(\text{Ох})=0,11$ моль/дм³, рН=4)

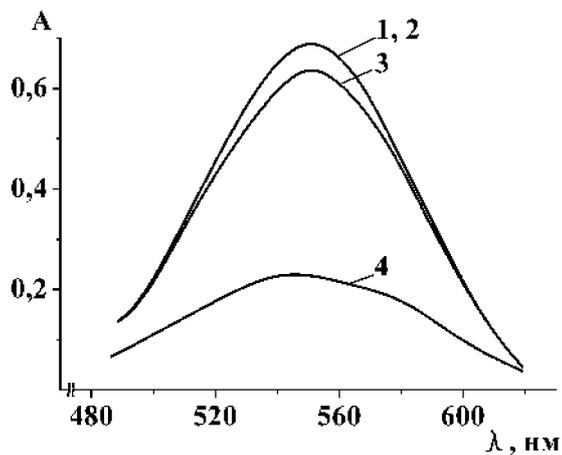


Рис. 3. Спектры поглощения комплекса ванадия(V) с ПАР в органической (1 – ПЭГ-115, 2 – изопропиловый, 3 – этиловый спирт) и водной (4) фазах ($c(V(V))=1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $c(\text{ПАР})=3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH=5,8)

В спектрах поглощения водной и органических фаз максимумы поглощения совпадают и находятся для комплекса с 8-оксихинолином при 370, 560 нм, и характерны для соединения $VO_2 \cdot NO_x$ [16], а с ПАР – при 545 нм, что характерно для соединения VO_2R^- [17]. По сравнению с водной фазой в полиэтиленгликоле, этиловом, изопропиловом спиртах увеличивается светопоглощение в 3-6 раз, возможно, за счет абсолютного концентрирования, действия ПЭГ как неионогенного ПАВ, сольватации соединения молекулами экстрагента.

Состав экстрагируемых соединений дополнительно был изучен методами сдвига равновесий, ИК-спектроскопии, ЭПР.

Методом сдвига равновесий на примере комплекса с ПАР показано, что в органическую фазу извлекается соединение, в составе которого соотношение $V(V):\text{ПАР} = 1:1$.

В ИК-спектрах насыщенного экстракта комплекса $V(V)$ с ПАР наблюдаются полосы поглощения, характерные для ПАР, в области 1290, 1250, 1170, 1145 см^{-1} (ν_{C-O} , ν_{C-H} , ν_{C-N} ; δ_{C-O} , δ_{C-H} , δ_{C-N}). По сравнению с холостым опытом в экстракте ванадия(V) появляется новая полоса при 1395 см^{-1} , возможно, связанная с деформацией связи $N=N$ вследствие координирования ванадия с атомом азота азо-группы [15]. Дополнительно также появляются полосы в области 515 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям, и 930, 850 см^{-1} – валентным колебаниям VO_2^+ [15].

Известно, что в водных растворах ПАР образует комплексные соединения с ванадием(III, IV, V) в соотношении 1:1. Валентное состояние ванадия в экстрагируемом соединении исследовано методом ЭПР. Соединения ванадия(IV) и ванадия(V) с ПАР получали насыщением органической фазы последовательным контактированием экстракта со свежими порциями водной фазы с последующей отгонкой растворителя. В случае соединения ванадия(V) с ПАР спектр не дал сигнала ЭПР. В ЭПР-спектре соединения, полученного из ванадия(IV), наблюдается сверхтонкая структура (рис. 4), вследствие его диамагнитности. При взаимодействии $V(IV)$ и $V(V)$ с ПАР образуются различные соединения, в которых ванадий сохраняет свою валентность.

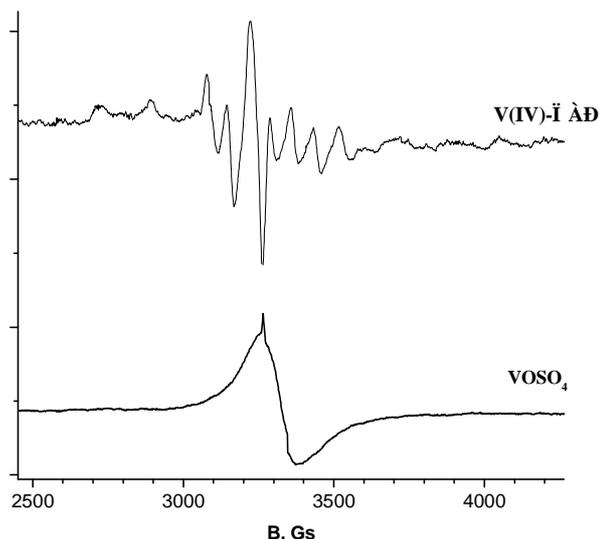


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса ванадия(IV) с ПАР

Состав экстрагируемого соединения на примере комплекса с ПАР: $M^+[VO_2R] \cdot yC_3H_7OH$ ($M^+ = NH_4^+$, R – двухзарядный анион ПАР), логарифм константы экстракции которого составил $4,8 \pm 0,2$. В соответствии с состоянием комплекса ванадия с ПАР в водных растворах при pH 5,8 [17] экстракцию его в общем виде можно представить следующим образом:



где R – двухзарядный анион ПАР, M – NH_4^+ .

На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционного разделения с последующим спектрофотометрическим определением ванадия(V) с 8-оксихинолином и с ПАР в присутствии ванадия(IV).

Нами показана возможность экстракционного извлечения ванадия(IV) и отделения его от ванадия(V) в виде тиоцианатного комплекса [13]. На этой основе предложена комбинированная методика спектрофотометрического определения ванадия(IV) с хромазуолом S. Изучение механизма экстракции тиоцианатных комплексов ванадия(IV) является предметом отдельного сообщения.

Двухфазные водные системы позволяют повысить селективность определения ванадия. Например, при использовании ПАР в водных растворах определению мешают V(IV), U(VI), Ti(IV), Fe(III), Al(III), Zn(II), Ni(II), Mg(II), La(III), In(III), Ga(III) и др. при соотношении 1:1. В экстракционном варианте по сравнению с водной фазой установлено повышение селективности по отношению к U(VI), Ti(IV), Fe(III), Al(III), Zn(II), Ni(II), Mg(II), обусловленное различной устойчивостью комплексов металлов с ПАР, образованием высокозарядных сульфатных комплексов типа $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. Допустимое соотношение для Ti(IV) составляет 1:400, Al(III), Mg(II), Zn(II) – 1:100, V(IV), U(VI), Ni(II) – 1:40.

Для экстракционно-фотометрического определения ванадия(V) с ПАР прямолинейная зависимость наблюдается в интервале концентраций 0,5-40 мкг V(V). Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 1,4 мкг/дм³. Методика позволяет определять концентрации ванадия(V) в растворе ниже ПДК (0,1 мкг/дм³).

Правильность предложенных методик проверена методом «введено-найдено» и сравнением с атомно-абсорбционным методом (табл. 3). Методику с 8-оксихинолином апробировали при анализе искусственной смеси и бутылированной минеральной воды. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,06. Продолжительность определения – 20 мин. Показана также возможность определения ванадия(V) экстракционно-атомно-абсорбционным методом в присутствии ванадия(IV) после предварительного их разделения.

Таблица 3

Правильность определения ванадия(V) в растворе (n=6, P=0,95)

Объект анализа	Введено	Найдено, $\bar{C} \pm \delta$			
		Экстракционно-фотометрическим методом с ПАР	S_r	Экстракционно-атомно-абсорбционным методом	S_r
		мг/дм ³			
Модельный раствор (V(IV), Ti(IV), U(VI) и др.)	0,040	0,041±0,003	0,06	0,042±0,003	0,06
	0,080	0,081±0,005	0,06	0,079±0,005	0,07
	0,100	0,098 ± 0,003	0,03	0,101±0,006	0,06

Таким образом, на основе двухфазных водных систем разработаны ускоренные методики определения ванадия(V) и ванадия(IV) с применением доступных и малоопасных экстрагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мизгун В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. – М.: Наука, 1981. – 216с.
2. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Пресняк И.С. Методы определения ванадия в разных степенях окисления при совместном присутствии // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т.52, №6. – С.566-571.
3. Taylor M.J.C., Staden J.F. Spectrophotometric determination of vanadium(IV) and vanadium(V) in each other's presence // Analyst. – 1994. – V.119. – P. 1263-1276.
4. Pyrzyńska K., Wierzbicki T. Determination of vanadium species in environmental samples // Talanta. – 2004. – V.64. – P.823-829.
5. Poledniok J., Buhl F. Speciation of vanadium in soil // Talanta. – 2003. – V.59. – P.1-8.
6. Агасян П.К., Николаев Е.Р., Хасыков В.М. Электрохимические методы исследования и определения ванадия // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т.37, № 1. С. 149-165.
7. Долгорев А.В., Золотавин В.Л., Сериков Ю.А. Методы определения ванадия низших степеней окисления // Заводская лаборатория. – 1974. – Т.40, № 12. – С. 1425-1430.
8. Бусев А.И., Карякина З.П. Трибромпирогаллол как реагент для экстракционно-фотометрического определения четырех- и пентавалентного ванадия // Журн. аналит. химии. 1967. – Т.22, №9. – С.1350-1356.

9. Гусев С.И., Шаламова Г.Г. Экстракционно-фотометрическое определение пентавалентного ванадия пиридилазосоединениями // Журн. аналит. химии. – 1967. – Т.22, №9. – С.1357-1361.
10. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Экстракция металлов в двухфазных водных системах полимер – полимер – соль – вода // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308, №4. – С. 879-881.
11. Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.B. Metals ion separations in polyethylene glycol – based aqueous biphasic systems // Sep. science and technology. – 1993. – V.28, №5. – P. 1091-1126.
12. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Цвигун О.Н. Экстракционное концентрирование и спектрофотометрическое определение ванадия(V) с 4-(2-пиридилазо)резорцином с применением двухфазных водных систем // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – №6. – С.83-86.
13. Патент Украины № 57944 на полезную модель «Спосіб вилучення ванадію(IV)» / Т.Н. Симонова, В.А. Дубровина, Е.Е. Колодина. – Опубл. 25.03.2011. – Бюл. № 6.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. – М.: Мир, 1969. – 1206 с.
15. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 230 с.
16. Виноградов А.В., Елинсон С.В. 8-Оксихинолин. – М.: Наука, 1979. – 329 с.
17. Бабко А.К., Волкова А.Н., Гетьман Т.Е. Комплексообразование в системе ванадий(V) – пиридил-(2-азо-4)-резорцин – хинин // Журн. неорг. химии. – 1966. – Т.11, №2. – С.374-380.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ П-ТИРОЗОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Егуткин Н.Л., Михалева М.С., Муринов Ю.И.

Учреждение Российской академии наук, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН г.Уфа-450054, Проспект Октября, 71.

INTERPHASE DISTRIBUTION PATTERNS AND SPECIFIC SOLVATION IN EXTRACTION OF P-TYROSOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Egutkin N.L., Michaleva M.S., Murinov Yu.I.

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Science, Pr. Oktybrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia.

Studies have carried out into the distribution of p-tyrosol (I) between the aqueous phase and 30 organic solvents various classes. Low-molecular alcohols (C₄-C₆), ketons, and esters have been shown the most effective extragents (I) The composition of extracted complexes formed has been estimated, the concentration constants of extraction have been found, and the expression has been derived for the calculation of distribution coefficients of (I) proceeding from the physicochemical constants of extragent-homologues.

п-Тирозол (п-оксифенил-β-этанол)-биологически активное соединение обладающее стимулирующим и адаптогенным действием [1,2], а также антитромбоцидным и антиоксидантным эффектом [3,4] и может быть получен либо его выделением из корней Родиолы розовой [5] или коньячной барды [6], либо синтетическим путем [7,8] и широко используется в медицинской практике, а также в пчеловодстве.

Отсутствие данных по константам распределения п-тирозола и закономерностям его экстракции затрудняют выбор экстрагентов и оптимальных условий для выделения адаптогена.

В работе использовался п-тирозол (I) полученный синтетическим путем. Очистку (I) проводили колоночной хроматографией на оксиде алюминия. Чистота полученного препарата по данным ВЭЖХ составляла 99,8%.

Установлено, что экстракционное равновесие (I) достигается очень быстро за 1-2 минуты контакта фаз, при их перемешивании. Экстракцию осуществляли из водных слабокислых растворов с pH=3, в течении 10 минут, в термостатированных в воздушном термостате шлифованных пробирках при температуре 25°C, соотношении объемов органической и водной фаз O/B=1/1. Затем фазы разделяли либо их отстаиванием в течении 30 минут, либо центрифугированием, после чего и анализировали на содержание (I). Исходную (C₀) и равновесную концентрацию (X) в водной фазе определяли спектрофотометрически на спектрофотометре «Specord UV VIS» в кварцевых кюветах при λ_{max}=274нм.. При экстракции (I) кетонами, из-за искажения УФ спектров п-тирозола в рафинатных фазах, обусловленных поглощением следов растворителя, они удалялись экстракцией хлороформом после подщелачивании водной фазы до pH=12-13.

Равновесную концентрацию (I) в органической фазе (Y) находили исчерпывающей реэкстракцией адаптогена 0,1 раствором щелочи. При определении низких констант распределения реэкстракцию (I) осуществляли при O/B=10/1-20/1, что обеспечивало необходимое концентрирование (I) в водной фазе, позволяющее использовать спектрофотометрический метод его

определения. Указанный прием использовался для определения P_o в «инертные» растворители, для которых эти величины оказались $< 10^{-2}$. При этом, особое внимание уделялось тщательному разделению фаз их центрифугированием, поскольку даже минимальный захват противofазы может привести к существенным ошибкам. Для подобных систем опыты повторялись 3-5 раз, что позволило получить надежные экспериментальные данные.

Все используемые растворители имели марку «хч» и дополнительно очищались методом ректификации, а простые эфиры для удаления перекисных соединений перед их перегонкой предварительно промывались раствором соды.

Показано, что зависимость констант распределения (I) от pH имеет традиционный вид, характерный для фенольных соединений [9], с плато максимальных значений P_o в нейтральных и слабoкислых растворах и последующим их понижением при $pH > 8$, что обусловлено образованием сильно гидратированных анионных форм (I), которые практически не извлекаются в используемые экстрагенты.

Межфазное распределение п-тирозола изучали в области изменения его концентраций в водной фазе от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мол/л. Установлено, что в указанном интервале концентраций (I) изотермы экстракции в координатах $IgX-IgY$ оказались прямолинейными с тангенсом угла наклона равным единице. Таким образом, коэффициенты распределения при этом постоянны и равны константам распределения ($D_i=P_o$), что указывает на отсутствие процессов самоассоциации п-тирозола в экстрактах. В свою очередь, поскольку $Y \ll S_o$, то насыщение органической фазы не происходит и снижением равновесной концентрации экстрагента при расчете констант экстракции (K_{ex}) можно не учитывать.

Интересно было сравнить экстракцию п-тирозола и гидрохинона (II), поскольку их молекулы отличаются только двумя метиленовыми группами, хотя одна из -ОН групп в молекуле адаптогена фактически спиртовая, а не фенольная и обладает существенно более низкими протонодонорными свойствами.

Определены константы распределения (I) в различные органические растворители, включая октан, CCl_4 , а также гомологические ряды спиртов (III), кетонов (IV), простых (V) и сложных эфиров (VI) их сопоставление с ранее полученными значениями P_o для гидрохинона [8]. Установлено, что константы экстракции (I) в «инертные» растворители почти в 50-60 раз выше по сравнению с (II), в то время как во все остальные изученные растворители *наблюдается инверсия экстрагируемости п-тирозола и гидрохинона* и в несколько раз более высокие константы распределения (I). В свою очередь P_o (I) в октан и CCl_4 составили $1.5 \cdot 10^{-3}$ и $3.6 \cdot 10^{-3}$, а P_o (II) $3.9 \cdot 10^{-5}$ и $7.0 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Если использовать аддитивную схему межфазного переноса [10], согласно которой введение одной метиленовой группы увеличивает P_o обычно в 3,2 раза, двух в 10 раз следует, что п-тирозол должен экстрагироваться по сравнению с гидрохиноном на порядок с более высокими константами распределения. В то же время из полученных результатов видно, что *в случае «инертных» растворителей происходит существенно более высокое*

увеличение констант распределения *p*-тирозола, в то время как для растворителей способных образовывать *H*-комплексы наоборот их снижение. Полученные результаты можно объяснить тем, что при переходе от гидрохинона к *p*-тирозолю происходит не только увеличение мольного объема молекулы, приводящее к более высокому выигрышу свободной энергии при захлопывании полости воды в процессе межфазного переноса, но и снижение ее протонодонорных свойств, поскольку одна из гидроксильных групп тирозола уже не сопряжена с ароматическим кольцом. В результате этого для (I) по сравнению с (II) понижается свободная энергия как гидратации, так и сольватации «активными экстрагентами». При этом, если в случае «инертных» растворителей снижение гидратации (I) естественно приводит к однозначному росту констант распределения, то для растворителей способных образовывать *H*-комплексы из-за их более высокой основности по сравнению с водой уменьшение свободной энергии сольватации оказывается более существенным чем гидратации [11], что и обуславливает снижение констант распределения *p*-тирозола по сравнению с гидрохиноном для подобных экстрагентов.

В таблице 1-4 приведены константы распределения (P_o) и рассчитанные значения констант экстракции (K_{ex}) в гомологических рядах, (III)-(VI). Видно, что по мере увеличения молекулярной массы в гомологических рядах экстрагентов происходит закономерное снижение констант распределения *p*-тирозола за счет упаковочного эффекта связанного с уменьшением концентрации сольватирующего агента. Так, например, при переходе от этилацетата к октилацетату константы распределения снижаются от 4.0 до 0.7, от бутанола к деканолу от 7.7 до 5.3, от дипропилкетона к пропилотилкетону от 2,54 до 0.7, а от диэтилового к диоктиловому эфиру от 1.3 до 0.07.

Таблица 1. Константы распределения и константы экстракции при межфазном распределении *p*-тирозола сложными эфирами.

Экстрагент	S_o , мол /л	P_o	q	$K_{ex} \cdot 10^3$
Этилацетат	9.90	4.0	3	5.1
Пропилацетат	8.62	3.3	3	5.2
Бутилацетат	7.54	2.2	3	5.3
Амилацетат	6.75	1.6	3	5.2
Гексилацетат	6.17	1.25	3	5.3
Гептилацетат	5.52	0.87	3	5.2
Октилацетат	5.05	0.70	3	5.4
Бутилизобутират	6.07	1.0	3	4.4
Амилизобутират	5.51	0.89	3	5.3
Изоамилизобутират	5.53	1.08	3	6.4
Бутилкаприлат	4.34	0.45	3	5.5

Таблица 2. Константы распределения и константы экстракции при межфазном распределении п-тирозола кетонами.

Экстрагент	S_o , мол /л	P_o	q	$K_{ex} \cdot 10^3$
Дипропилкетон	7.20	2.54	3	6.8
Дибутилкетон	5.75	1.4	3	7.4
Диизобутилкетон	5.66	1.3	3	7.2
Диамилкетон	4.85	0.84	3	7.4
Метилбутилкетон	8.14	3.90	3	7.2
Пропилоктилкетон	4.48	0.70	3	7.9
Метилциклогексанол	8.16	16.4	3	30.2

Таблица 3. Константы распределения и константы экстракции при межфазном распределении п-тирозола алифатическими спиртами.

Экстрагент	S_o , мол /л	P_o	q	$K_{ex} \cdot 10^3$
Бутанол	9.09	7.76	2	93
Пентанол	8.49	8.80	2	108
Гексанол	7.50	5.90	2	105
Гептанол	7.06	5.20	2	104
Октанол	6.32	4.46	2	116
Нонанол	5.73	3.63	2	111
Деканол	5.32	2.87	2	105

Таблица 4. Константы распределения при экстракции п-тирозола простыми эфирами.

Экстрагент	S_o , мол /л	P_o
Диэтиловый эфир	9.58	1.30
Дипропиловый эфир	7.20	0.30
Диизопропиловый эфир	7.10	0.56
Диамилловый эфир	4.89	0.14
Дигептиловый эфир	3.80	0.09
Диоктиловый эфир	3.32	0.07

Интересно, что в ряду изученных растворителей *максимальную экстракционную способность по отношению к п-тирозолю показал метилциклогексанон, для которого константа распределения (I) составила 16.4.* Более высокая экстракционная способность циклического кетона по сравнению с алифатическими может быть связана как с повышенной основностью атома кислорода, так и с более низкими стерическими затруднениями при образовании экстрагируемых гидрато-сольватов.

В целом, не считая метилциклогексанона, экстракционная способность по отношению к тирозолу изменяется в следующем ряду: спирты > кетоны > = сложные эфиры > простые эфиры > инертные растворители.

Для оценки состава экстрагируемых комплексов, при использовании гомологических рядов сольватирующих растворителей, применялся билогарифмический метод или построение зависимостей $\lg P_o - \lg S$ (БЗ), тангенс угла наклона которых равен сольватному числу (q). Где: P_o -константа распределения, S —мольная концентрация сольватирующего агента, рассчитанная, по уравнению $S=1000\rho/MВ$, ρ —плотность экстрагента, $MВ$ -его молекулярный вес.

Установлено, что БЗ при экстракции п-тирозола в (Ш-V) прямолинейны, и имеют тангенс угла наклона, соответствующему $q=2$, при экстракции спиртами, и $q=3$ при распределении в кетоны и сложные эфиры. В то же время для (VI) билогарифмическая зависимость оказалась нелинейной, с изгибом в сторону оси ординат. В то же время, обработка экспериментальных данных по распределению (I) в гомологический ряд простых эфиров в координатах P_o/S^2 от S^2 привела к линейной зависимости. Полученные результаты, с учетом, обнаруженного ранее эффекта удвоения сольватных чисел [12], при использовании для экстракции протондонорных органических соединений слабоосновных растворителей, позволяют считать, что системах с (IV-VI) происходит одновременное образование ди- и тетрасольватов п-тирозола. Подобный механизм экстракции (I) ранее был обнаружен нами ранее при его межфазном распределении из водных растворов в метил-трет-бутиловый эфир [13].

Вместе с тем, формально расчет концентрационных констант экстракции (K_{ex}) в гомологических рядах слабоосновных сольватирующих экстрагентов (Ш-IV) приводит к их постоянству при использовании величин сольватных чисел для спиртов $q=2$, а для алифатических кетонов и сложных эфиров $q=3$. В последнем случае среднее сольватное число равно трем, что обусловлено близкими концентрациями образующихся при экстракции ди- и тетрасольватов п-тирозола, При этом изменение констант распределения (P_o) в гомологических рядах экстрагентов хорошо описываются выражением:

$$P_o = K_{ex} S^q = K_{ex} (1000 \rho / MВ)^q$$

Литература:

1. Саратиков А.С., Краснов Е.Р. Родиола розовая, Томск 1987.- С 22
2. Патент № 2239423 / Россия /. Гемореологическое и антитромбоцитарное средство / Плотников М.Б., Малов М.Ю., Чернышева Г.А. и др. Заявлен 07.03.2003г. Опубликовано 11.10.2004г. – Российская патентная база: <http://www.phips.ru>
3. Гелетий Ю.В., Балавуэн Э.Н., Ефимов О.Н., Куликова В.С. Определение суммарной активности антиоксидантов в пищевых продуктах // Биорганическая химия, 2002, т.28, № 6, стр. 551-556.
5. Куркин В.А., Ежов В.Н., Барабаш С.В и др. Родиола розовая комплексная переработка сырья // Фармация № 1, 2006г. С. 40-42.
6. А.С. СССР 662101. Б.И. 1979.-18.-С 19. Ляхши А.Д., Муджи Л.А., Куридзе М.Г., Шаварнадзе М.Г. Способ получения п-тирозола из коньячной барды.
7. Заявка на патент № 2008110349/04 / Россия /. Способ получения 4-(2-гидроксиэтил)фенола высокой чистоты. Заявлен 20.03.2008г. Опубликовано 27.09.2009г. – Российская патентная база: <http://www.phips.ru>

8. Патент № 2063395 / Россия /. Способ получения 4-гидроксиалкилфенолов. Заявлен 07.03.2003г. Опубликовано 10.07.1996г. – Российская патентная база: [http: / www.phips.ru](http://www.phips.ru)
- 9.Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький, Волго-Вятское кн. изд., 1973. - 216с.
- 10.Leo A., Hanch G., Elkins.D Partition correlations on chemical structure // Chem.Rev.-1971/ V/71, № 6. -P 579-601.
- 11.Егуткин Н.Л., Малая И.П., Майданов В.В., Денисенко Ю.И., Никитин Ю.Е. Влияние основности экстрагента на гидратацию и сольватацию карбоновых кислот и фенолов // Тез. докл. VII Всесоюзной конференции по химии экстракции. Москва 1984. -С. 131-132.
- 12.Чарыков А.К., Павловская Е.М. Применение билогарифмического метода для изучения экстракции одноосновных карбоновых кислот. Границы применимости метода. // Вестник ЛГУ. -1976. № 22. - С. 135-140.
- 13.Егуткин Н.Л. Эффект удвоения сольватных чисел при образовании гидрато-сольватов фенольных соединений и органических кислот со слабоосновными органическими растворителями // Каталог докладов Международной конференции «Экстракция органических соединений», Воронеж 2005г. -С. 27.
- 14.Егуткин Н.Л., Михалева М.С. Закономерности экстракции п-тирозола метил-трет-бутиловым эфиром // Тез. докл. V Всероссийской научной конференции Химия и технология растительных веществ. Уфа 2008. -С. 117.

ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ N-(2-ГИДРОКСИ-5-НОНИЛБЕНЗИЛ)-β- ГИДРОКСИЭТИЛМЕТИЛАМИНОМ (НБЭА-2)

Ершова Я.Ю., Букин В.И., Лысакова Е.И., Смирнова А.Г.

*Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В.Ломоносова. Г. Москва, ул. Проспект Вернадского д.86*

THE GALLIUM EXTRACTION OUT OF ALKALINE-POTASSIUM SOLUTIONS WITH N-(2-HYDROXY-5-NONYLBENZIL) -β- HYDROXYETHYLMETHYLAMINE. (NBEA-2)

Bukin V.I., Lysakova E.I., Smirnova A.G., Ershova Ya.Yu.

*The Moscow State University of fine chemical technologies named after M.V.Lomonosov.
Moscow, Vernadsky Prospect street, 86*

The rapid growth of the consumption of gallium requires a significant increase in its production. [1]. The main source of primary gallium is recycled alkaline carbonate solutions in the production of alumina. Liquid extraction directly from an alkaline solution is most promising method for the extraction of gallium from these solutions. Extractants that form stable chelates in alkaline solutions are used for this purpose. An efficient extractant for the extraction of gallium from industrial solutions is N-(2-hydroxy-5-nonylbenzil) -β-hydroxyethylmethylamine (NBEA-2). Therefore the extraction of gallium(III) with NBEA-2 from strong alkaline- carbonate solutions was studied. It was found that gallium(III) was efficiently extracted from these solutions by the chelate cation-exchange mechanism. The ratio between gallium and the reagent in the complex was determined, and the structure of the extracted complex was proposed. The most appropriate conditions of the extraction were found. The re-extraction mechanisms by 2M HCl and NaOH were offered.

REFERENCES

1. Walawalker, R., Metal Bull. Monthly, 1999, no. 4, p. 48.

Современную жизнь невозможно представить без электроники, полупроводниковой техники. В этих и многих других областях галлий является незаменимой составляющей благодаря своим свойствам. В 2007 году около 98% потребления галлия составило производство полупроводниковых соединений. Быстрое развитие отраслей техники вызывает рост потребления галлия и галлиевой продукции на 10% в год, что требует значительного расширения его производства.

Таким образом, перспективы применения галлия в ближайшие годы благоприятны, и растущий спрос на галлий будет удовлетворяться расширением его производства как из первичного (главным образом алюминиевого), так и из вторичного сырья. [1].

В России одним из источников галлия в настоящее время являются нефелиновые руды. Содержание галлия в нефелине колеблется в диапазоне 7-400 г/т. Для переработки нефелинов используют метод спекания. В данном методе источником получения галлия служат оборотные маточные растворы, после осаждения поташа. [2]. Состав этих растворов сложен и содержание алюминия в них превышает содержание галлия более чем в 50 раз.

Для извлечения галлия из подобных растворов и отделения его от алюминия может быть применен высокопроизводительный процесс жидкостной экстракции.

Несмотря на такие достоинства экстракции из щелочных растворов, как инертность этих растворов к обычным конструкционным материалам, малая

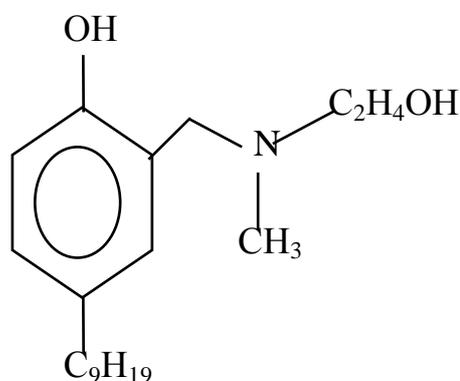
чувствительность систем к изменению концентрации щелочи, как правило, быстрое установление равновесия, легкость реэкстракции, достаточно трудно найти экстрагент, сохраняющий свои свойства в сильнощелочных растворах. [3]. В связи с этим, в отличие от экстракции галлия из кислых растворов, подробно описанной в многочисленных источниках, его экстракция из щелочных растворов изучена недостаточно, и выбор экстрагентов невелик.

Наиболее эффективными реагентами для экстракционного извлечения галлия из подобных растворов являются азотсодержащие хелатообразующие реагенты, которые составляют отдельную группу катионообменных экстрагентов. [1].

После изучения литературных данных для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов был выбран реагент НБЭА-2. Таким образом, целью нашей работы является изучение экстракции галлия НБЭА-2 из щелочно-карбонатных растворов.

Исходные вещества

Для экспериментов готовили модельный щелочно-карбонатный раствор, имеющий следующий состав: 0,3 г/л Ga, 300 г/л K_2CO_3 , 0,8 моль/л NaOH готовили, путем смешивания исходных растворов галлия и карбоната калия в необходимых пропорциях. Требуемое значение концентрации щелочи устанавливали, добавляя необходимый объем концентрированного NaOH. Для приготовления щелочных растворов использовали дистиллированную воду, прокипяченную для удаления CO_2 . В качестве экстрагента применяли N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2) (рис.1).



Молекулярная масса.307 г/моль.

Рисунок.1. N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2).

В качестве разбавителя, кроме особо оговоренных случаев, использовали смесь октана 75% об. и окатнола – 25% об.

Методика эксперимента и методы анализов

Экстракцию галлия проводили при комнатной температуре в стеклянных делительных воронках с притертыми пробками путем перемешивания фаз на механическом вибрационном аппарате Promax 1020. Расслаивание фаз в системе происходило обычно за 1-2 минуты. После разделения фаз водную фазу анализировали на содержание галлия. Было установлено, что в процессе экстракции объемы водной и органической фаз не изменяются. Содержание

галлия в органической фазе рассчитывали по разности их концентраций в исходном и равновесном водных растворах. [1].

Для определений макроконцентраций галлия в водных растворах использовали метод прямого титрования галлия раствором комплексона-3 (ЭДТА) в присутствии $\text{Cu}+\text{ЭДТА}$ -комплексона и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) в качестве индикатора. [5,6].

Концентрацию галлия определяют по формуле:

$$C_{\text{Ga}} = \frac{C_{\text{Tp}} V_{\text{Tp}}}{V_{\text{al}}} M_{\text{Ga}}, [\text{г} / \text{л}]$$

где:

C_{Tp} – концентрация раствора комплексона III,

V_{Tp} – объем комплексона III, пошедшего на титрование,

V_{al} – объем аликвоты анализируемого раствора,

M_{Ga} – молярная масса галлия, равная 69,723 г/моль.

Метод позволяет определить содержание галлия от 10 мг в пробе и выше. Относительная ошибка метода 0.5%. [5,6].

Для определения микроконцентраций галлия использовали фотометрический метод, основанный на образовании желто-красных комплексных соединений галлия с индикатором ксиленоловым оранжевым (далее - К.О.).

При $\text{pH} = 1,5 \div 2,5$ и длине волны $\lambda = 545$ нм закон Ламберта-Бера соблюдается для концентраций галлия $0,2 \div 6$ мг/л (при таком значении pH галлий образует с К.О. комплекс 1:1). Для построения калибровочной кривой готовят ряд растворов с концентраций галлия $0,00002 \div 0,0001$ мг/л. В мерную колбу на 25 мл помещают аликвоту стандартного раствора, нейтрализуют ее 1 моль/л раствором соляной кислоты, добавляют 2 мл 0,1 % водного раствора К.О. и доводят до метки ацетатным буферным раствором с $\text{pH} = 1,75$. Колбы выдерживают 5 часов, а затем на фотометре ($\lambda = 545$ нм) измеряют разность оптической плотности между стандартными и холостым растворами в кюветах длиной 10 мм. Холостой раствор содержит 2 мл 0,1 %-го водного раствора К.О. и ацетатный буфер ($\text{pH} = 1,75$) до метки. Буферный раствор готовят растворением 20 г ацетата натрия и 24,3 мл концентрированной соляной кислоты в 1 л дистиллированной воды.

Чувствительность метода $\leq 0,1$ мг/л галлия. Ошибка определения галлия составляет $1,5 \div 2,5$ %. [5,6].

Концентрацию гидроксида натрия, карбоната калия в растворе, (каустическую и карбонатную щелочность) определяли методами кислотно-основного потенциометрического титрования (индикаторы – фенолфталеин и метиловый красный) с помощью pH -метра марки “Анион 4100” со стеклянным и хлорсеребряным электродами. В качестве титранта использовали раствор 0,1 М HCl , приготовленного с использованием фиксанала. Точность определения pH составляла $\pm 0,04$ единицы.

Концентрацию НБЭА-2 определяли путем потенциометрического неводного титрования на лабораторном pH -метре, марки “Анион 4100” со

стеклянным и хлорсеребряным электродами. Анализируемый раствор НБЭА-2 и титрант HCl разбавляли изобутиловым спиртом.

Концентрацию НБЭА-2 определяли по формуле:

$$C = \frac{C_{HCl} V_{к.т.т.}}{V_{al}}, [моль / л]$$

где:

C_{HCl} – концентрация соляной кислоты, пошедшей на титрование,

$V_{к.т.т.}$ - объем HCl необходимый для достижения конечной точки титрования,

V_{al} – объем аликвоты анализируемого раствора НБЭА-2. [1].

Эксперимент

Для определения времени, необходимого для установления равновесия при экстракции галлия из щелочных растворов, была исследована зависимость коэффициента распределения галлия от продолжительности контактирования фаз. Экстракцию галлия проводили из растворов, содержащих 0.360 г/л Ga и рН=11, в качестве экстрагента использовали 0.1 М раствор НБЭА-2 в смеси разбавителей: октан 75% об. и октанол 25% об. Результаты эксперимента приведены на рисунке 2. Полученные данные показывают, что при экстракции галлия НБЭА-2, самые высокие значения коэффициентов его распределения достигаются за 60–70 мин.

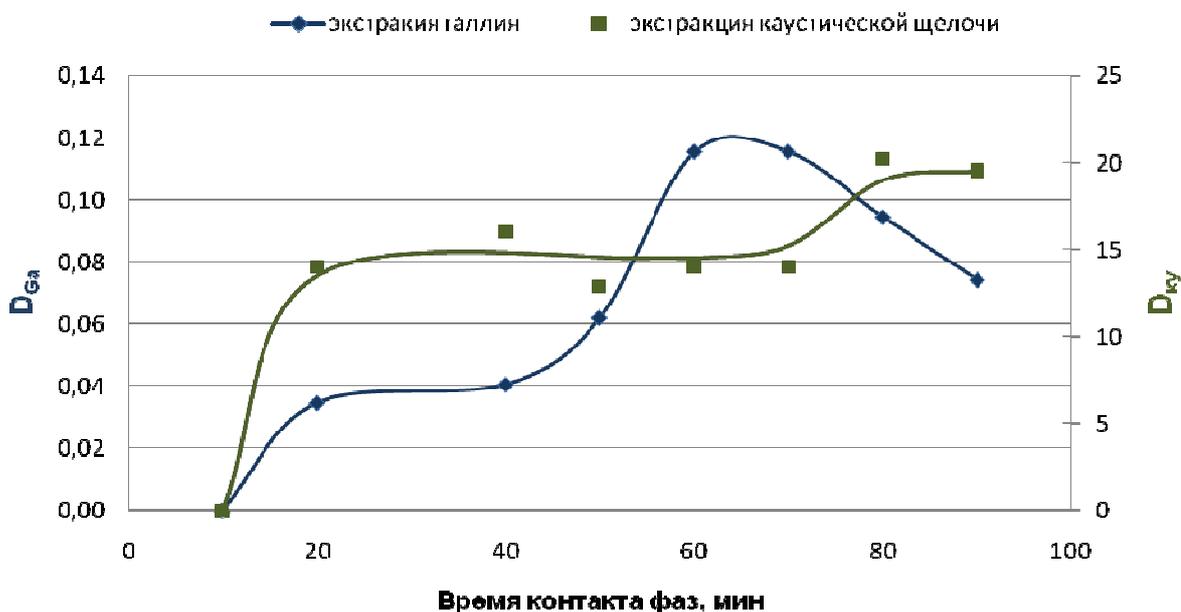


Рисунок 2. Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия.
 $C_{Ga}^{исх} = 0.360$ г/л, рН=11±0.4, экстрагент – 0.1 М НБЭА-2 в октане и октанол 25%, $V_b:V_o = 1:1$.

Очевидно, что падение извлечения галлия при времени контакта более 60 мин и наличие максимума связано как с подавлением экстракции галлия из-за экстракции щелочи, так и с образованием межфазных пленок. Необходимо подчеркнуть, что образованию и упрочнению межфазных пленок способствуют элементы, склонные к гидролизу, к которым относится и галлий. [7]. Также к гидролизу склонны хелатообразующие экстрагенты, к которым может быть отнесен реагент НБЭА-2.

Немаловажным фактором, влияющим на межфазное распределение галлия, является концентрация реагента. Были проведены эксперименты по экстракции галлия из растворов, содержащих 0,31 г/л Ga, 255 г/л K_2CO_3 и pH=11, и экстрагентом НБЭА-2 с концентрациями в диапазоне 0,05 – 0,38М. Из представленной зависимости (рис.3) видно, что наиболее эффективной концентрацией реагента является 0,3 М,

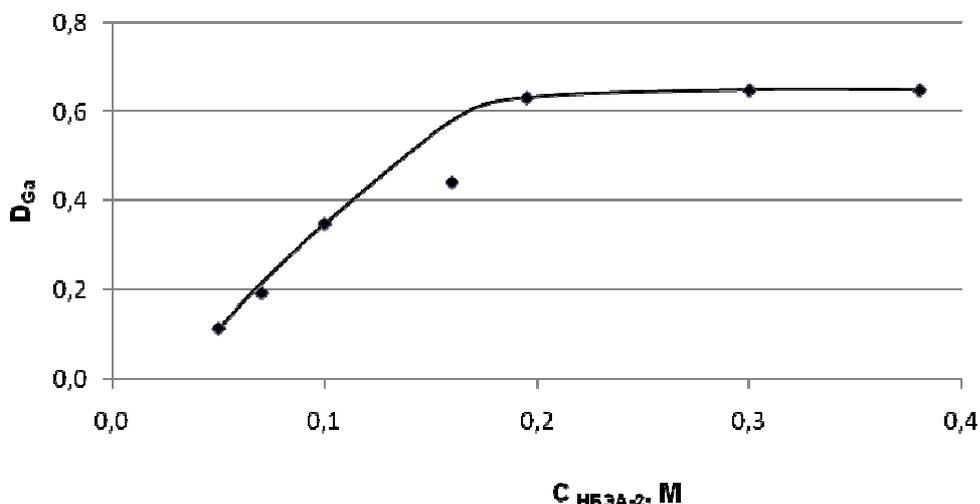


Рисунок 3. Зависимость D_{Ga} от концентрации экстрагента.
 $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0,31$ г/л, $C(K_2CO_3) = 255$ г/л, pH = 11, экстрагент НБЭА-2 в октане +октанол 25%, $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:1$.

Основной фактор, влияющий на извлечение элементов ионообменными экстрагентами – состав водной фазы [3], поэтому нами была изучена зависимость коэффициента распределения галлия при его экстракции 0,1М раствором НБЭА-2 от pH водной фазы. Эксперименты показали, что оптимальной областью проведения экстракции является область с pH равным 10-11.

Известно, что щелочные растворы глиноземного производства, в частности поташные маточные растворы, могут содержать до 500 г/л карбоната калия. [8]. (рис. 4).

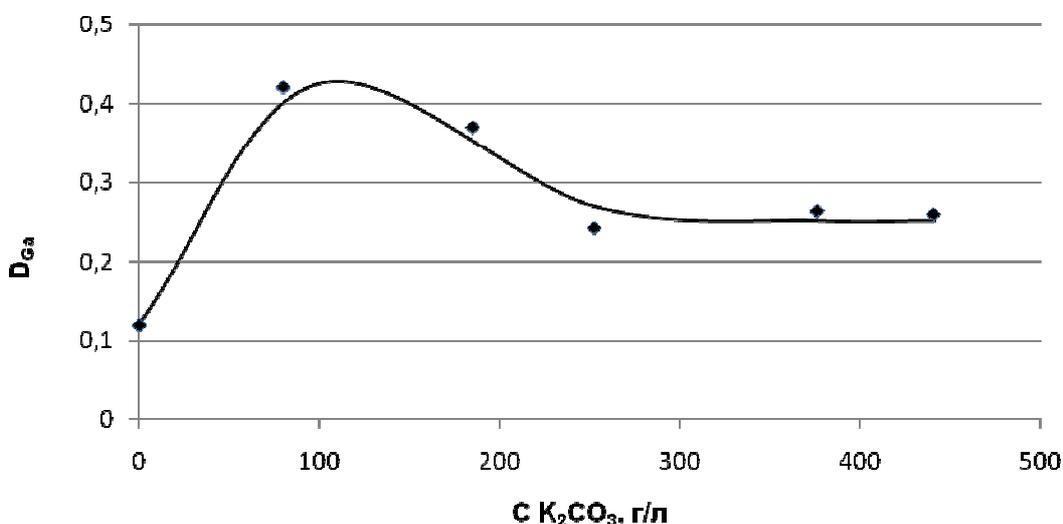


Рисунок 4. Зависимость D_{Ga} от концентрации K_2CO_3 равновесной водной фазы.
 $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0,31$ г/л, pH=1, экстрагент 0,1М НБЭА-2 в октане + октанол 25%, $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:1$.

В ходе эксперимента проводили исследование зависимости величины коэффициента распределения галлия от содержания карбоната калия в водном растворе. Было обнаружено, что увеличение коэффициента распределения галлия с ростом концентрации карбоната калия объясняется высаливающим действием карбоната калия. При дальнейшем увеличении концентрации карбоната калия наблюдается конкурентная экстракция калия НБЭА-2, чем объясняется понижение коэффициента распределения галлия.

Для определения состава экстрагируемого комплекса использовали 2 взаимоподтверждающих метода: метод сдвига равновесия и метод изомолярных серий. Зависимость, полученная в методе сдвига равновесия прямолинейна, и тангенс угла наклона составляет 1.01 ± 0.42 , т.е. соотношение галлий: НБЭА в экстрагируемом комплексе можно считать равным 1:1. Такое соотношение было также получено методом изомолярных серий.

Эти данные были подтверждены и методом насыщения. Насыщение НБЭА-2 проводили последовательным контактированием 0.01 М раствора экстрагента в толуоле с водным раствором, содержащим 3.38 г/л галлия и 0.87 М NaOH. Емкость экстрагента при этом составила 0,08 моль галлия на 0,1 моль реагента, т.е. соотношение Ga:НБЭА в экстрагируемом комплексе составило 1:1.

Таким образом, учитывая, что галлий в щелочных растворах находится в виде аниона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, а в экстрагируемом комплексе на один моль экстрагента приходится один моль галлия можно предположить, что НБЭА-2 извлекает галлий по следующему уравнению:

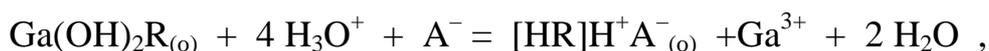


где: HR – НБЭА-2.

с образованием в органической фазе электронейтрального хелатного комплекса $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{R}$ за счет отщепления протона OH-группы фенола и дополнительной координации галлия атомом азота.

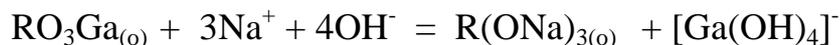
Для изучения влияния природы растворителя на экстракцию галлия из щелочно-карбонатных растворов были выбраны н-октан, толуол и н-октанол. Самое высокое значение коэффициента распределения галлия было получено при использовании толуола. Исследования показали, что с ростом концентрации октанол в разбавителе, извлечение галлия падает, что является подтверждением предложенного уравнения экстракции. Октанол, благодаря образованию водородных связей, блокирует гидроксильные группы реагента, что приводит к падению коэффициента распределения галлия. В том случае, когда в качестве разбавителя используется толуол этого падения не наблюдалось, поскольку толуол не образует водородных связей. Исходя из полученных данных в качестве разбавителя был выбран октан + 25% октанол, для улучшения расслаивания фаз в системе.

При экстракции металлов катионообменными экстрагентами обычно применяют реэкстракцию кислотами. Галлий реэкстрагируется 2М раствором HCl с одновременным образованием соли НБЭА-2 за счет протонирования атома азота по следующему уравнению:



где: A^- – Cl⁻; $[\text{HR}]\text{H}^+\text{A}^-$ – соль НБЭА.

Однако, особый интерес представляет разработка щелочной экстракции галлия, что позволит сочетать его экстракцию с отработанным и используемым в технологии галлия процессом электрохимического восстановления металла из щелочных растворов. [7]. Уравнение экстракции имеет следующий вид:



где: R – депротонированная форма НБЭА-2.

На основании полученных данных были сделаны следующие выводы:

1. Для экстракции галлия предложен азотсодержащий экстрагент фенольного типа НБЭА-2 в смеси октана и октанола.
2. Исследовано влияние pH на процесс экстракции галлия. Были подобраны наиболее эффективные условия экстракции галлия. Максимум экстракции галлия при концентрации НБЭА-2 0,3М, pH= 11, С (K₂CO₃) = 100 г/л.
3. Определено соотношение металл: реагент в экстрагируемом комплексе галлия. Оно составляет 1:1.
4. Предложено уравнение экстракции галлия. В процессе экстракции он образует с экстрагентом электронейтральный хелатный комплекс.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хатин Г.Д. Экстракционное и сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-ββ-дигидроксиэтиламино (НБЭА). - Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.–М.: МИТХТ, 2003, с. 118.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.1. Под ред. К.А.Большакова. Учеб. пособие для ВУЗов. Изд. 2-ое, перераб. и доп. М., «Высшая школа», 1976. 386 с.
3. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. Москва. Издательство «Металлургия», 1982
4. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Фёдоров. Под ред. С.С. Коровина- М.: МИСиС, 1999.-460с.
5. Flashka H., Abdine H. *Analyt. Chem.*, 1956, v. 52, p. 77 .
6. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. – с. 130.
7. Жуковский П.В. Разработка технологии экстракционного извлечения галлия из щелочных растворов глиноземного производства.–Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.–М.: МИТХТ, 1985, с. 128.
8. Цветные металлы: №2. 1987. Апанасенко В.В., Букин В.И., Жуковский П.В., Резник А.М. экстракционное извлечение галлия из растворов глиноземного производства.

ЭКСТРАКЦИОНО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В ПОЛИВИТАМИННОМ КОМПЛЕКСЕ «НЕЙРОМУЛЬТИВИТ»

Зыков А.В.¹, Коренман Я.И.¹, Мокшина Н.Я.²

¹Государственная университет инженерных технологий
394036 Воронеж, пр-т Революции, 19

²Военный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А

EXTRACTION-ELECTROPHORETIC DETERMINATION OF VITAMINS B IN MULTIVITAMIN COMPLEX "NEYROMULTIVIT"

Zykov A.V.¹, Korenman Ya.I.¹, Mokshina N.YA.²

¹State University of Engineering Technology
394036 Voronezh, prospect of the Revolution, 19

²Air Force Engineering University
394064 Voronezh, Old Bolsheviks st., 54 A

A new extraction-electrophoretic method for determining B vitamins in a multivitamin complex "Neyromultivit" has been developed. Method based on micellar electrokinetic chromatography principles, applied to determine water-soluble vitamins: thiamine hydrochloride (vitamin B₁), pyridoxine hydrochloride (vitamin B₆). The error in determining vitamins in model systems does not exceed 5%.

Разработан новый экстракционно-электрофоретический способ определения витаминов группы В в поливитаминном комплексе «Нейромультивит». Способ, основанный на принципах мицеллярной электрокинетической хроматографии, применен для определения водорастворимых витаминов: тиамин гидрохлорид (витамин В₁), пиридоксин гидрохлорид (витамин В₆). Погрешность определения витаминов в модельных системах не превышает 5 %.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием производства и потребления фармацевтических препаратов, контроль качества такой продукции – актуальная аналитическая задача. Биологически активные добавки и поливитаминные комплексы, содержащие различные витамины, занимают свою нишу среди всего разнообразия фармацевтических препаратов. Преобладающим компонентом мультивитаминных комплексов и БАДов являются витамины группы В, поэтому именно они обуславливают качество и подлинность такой фармацевтической продукции. Цель исследования – определение содержания витаминов В₁ (тиамин гидрохлорид) и В₆ (пиридоксин гидрохлорид) в поливитаминном комплексе «Нейромультивит» (производство Ланнахер Хайльмиттель ГмбХ, Австрия).

Объекты исследования – хорошо растворимы в воде витамины группы В, структурные формулы представлены на рис. 1. Совместно участвуют в тканевом дыхании и выработке энергии, поддерживают ментальное и эмоциональное здоровье. Витамины группы В не накапливаются в организме, их содержание следует постоянно пополнять. Эти витамины разрушаются при термической

обработке, а также под действием алкоголя, рафинированного сахара, никотина и кофеина, поэтому многие люди испытывают их дефицит [1].

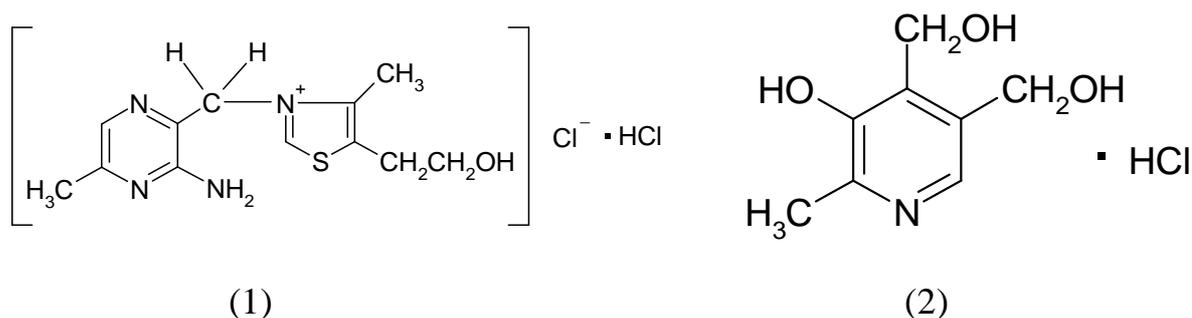


Рис. 1. Структурные формулы тиамин гидрохлорида (1) и пиридоксин гидрохлорида (2).

Сложная матрица объектов исследования предполагает выделение, разделение и концентрирование определяемых веществ. Всем этим условиям удовлетворяют жидкостная экстракция с последующим детектированием равновесной органической фазы электрофоретическим методом. Для экстракции биологически активных веществ из водных сред с успехом применяются гидрофильные растворители, в частности, алифатические спирты, сложные эфиры, кетоны [2, 3]. В качестве экстрагентов нами применены гидрофильные растворители: алифатические спирты (этиловый, изопропиловый, н.бутиловый), кетон (ацетон), эфиры (этилацетат, 1,4-диоксан) квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» без дополнительной очистки.

Вследствие частичной или полной растворимости гидрофильных растворителей в воде неотъемлемым условием экстракции является насыщение водного раствора электролитом, понижающим растворимость распределяемого вещества в воде и обеспечивающим расслаивание системы (табл. 1). Высаливающее действие электролитов по отношению к органическим соединениям объясняется уменьшением количества несвязанной воды в водном растворе [4]. Высаливатель способствует обмену молекул воды из ближайшего окружения экстрагируемого иона на молекулы органического растворителя. Эффективность действия высаливателя зависит как от природы электролита, так и от свойств распределяемого вещества. Соли влияют на диэлектрическую проницаемость среды, ионную силу раствора, повышают количественные характеристики экстракции (коэффициенты распределения D и концентрирования K , степень извлечения R , %) [5].

Таблица 1. Некоторые свойства применяемых высаливателей [9]

Высаливатель	Молекулярная масса	Растворимость, г/100 см ³ H ₂ O, 25 ⁰ С
NaCl	58,4	36,0
Na ₂ SO ₃	126,1	26,1
KCl	74,5	34,0
K ₂ CO ₃	138,2	112,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,2	75,4

Широкое применение солей Na^+ , Li^+ , K^+ и NH_4^+ в качестве высаливателей обусловлено их высокой растворимостью в воде [6 – 8]. С повышением растворимости соли возрастает влияние конкурирующих ионов, что приводит к уменьшению гидратации распределяемого вещества и усилению высаливающего действия.

Сольватация спиртами осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атомов кислорода ОН-групп витамина и водорода ОН-групп спиртов с участием «мостика» воды [10]. Взаимодействие витамина и спирта можно представить следующей схемой (рис. 2.).

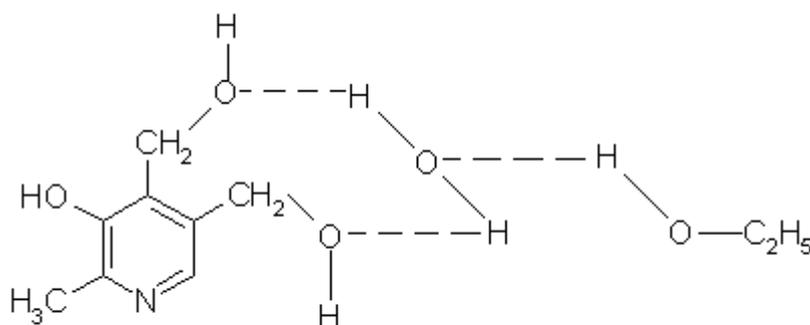


Рис. 2. Схема образования гидрато-сольватного комплекса витамина B_6 .

Экстрагирующая способность спиртов определяется их полярностью. В системах с наиболее полярными изопропиловым и этиловым спиртами достигается практически полное извлечение витаминов. Изопропиловый и этиловый спирты более эффективные экстрагенты, чем н.бутиловый спирт потому, что с возрастанием числа С-атомов в молекулах растворителей-гомологов их экстрагирующая активность по отношению к органическим соединениям разных классов систематически снижается [5].

Предварительные исследования модельных смесей показали, что наиболее полно эти витамины извлекаются в системе этиловый спирт – водно-солевой раствор карбоната калия, при этом степень извлечения витамина B_1 достигает 89 %, витамина B_6 – 95 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экстракции. Две таблетки нейромультивита тщательно измельчают в фарфоровой ступке и количественно переносят в мерную колбу объемом 100 см^3 . Приливают 10 см^3 дистиллированной воды и при перемешивании растворяют. К полученному раствору добавляют 132 г кристаллического карбоната калия и при тщательном перемешивании доводят до метки дистиллированной водой. Затем раствор фильтруют с применением фильтра Шотта. Пипеткой Мора отбирают 20 см^3 водно-солевого раствора препарата, помещают в градуированную пробирку и экстрагируют этиловым спиртом. Для этого к полученному водно-солевому раствору препарата градуированной пипеткой добавляют 4 см^3 этилового спирта, экстрагируют на вибросмесителе до установления межфазного равновесия (5 – 7 мин). Содержание градуированной пробирки переносят в делительную воронку и дают раствору расслоиться (2 – 3 мин). После расслаивания системы водный раствор

из делительной воронки удаляют, органический слой помещают в стеклянный бюкс. На водяной бане органическую фазу полностью выпаривают до получения кристаллов.

Методика электрофоретического определения. К полученным кристаллам добавляют 25 см³ вспомогательного раствора (0,05 М раствор тетрабората натрия смешивают с 0,1 М раствором сульфита натрия в объемном соотношении 3:2). Полученный раствор тщательно перемешивают и количественно переносят в пробирку типа «Эппендорф». Затем готовят ведущий электролит № 2: навеску додецилсульфата натрия массой 0,576 г помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, добавляют 15 – 17 см³ ведущего электролита № 1 (40 см³ 0,05 М раствор тетрабората натрия и 20 см³ 0,2 М борной кислоты) и перемешивают. Затем доводят объем в колбе до метки этим же раствором и снова перемешивают.

Анализ проводят на приборе «Капель-105» с применением источника высокого напряжения положительной полярности со встроенным фотометрическим детектором ($U = +25$ кВ, $t = 40$ °С, $\lambda = 240$ нм) в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). Система капиллярного электрофореза снабжена кварцевым капилляром (полная длина – 75 см, эффективная длина – 65 см, внутренний диаметр – 50 мкм). Для записи и обработки полученных данных применяют программное обеспечение «МультиХром». МЭКХ основана на миграции нейтральных и ионных форм анализируемых компонентов под действием электрического поля вследствие их различной электрокинетической подвижности и распределении между фазой ведущего электролита № 2 и мицеллярной псевдофазой. Полученная электрофореграмма представлена на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

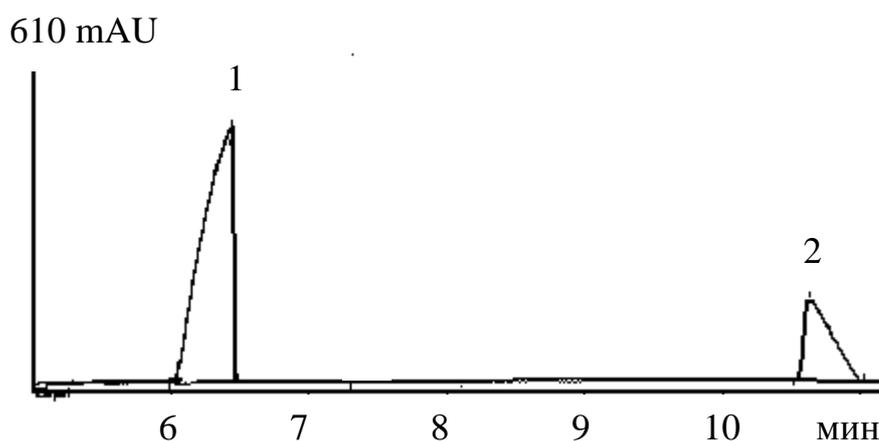


Рис. 3. Электрофореграмма препарата «Нейромультивит».
1 – витамин В₆; 2 – витамин В₁

Содержание витаминов в одной таблетке заявленное производителем: тиамин гидрохлорид – 100 мг, пиридоксин гидрохлорид – 200 мг; установленное данным способом содержание: тиамин гидрохлорид – 96 мг, пиридоксин гидрохлорид – 180 мг.

Эффективность экстракционной системы, примененной в данном исследовании, подтверждена патентом РФ. Исследование представляет интерес

для специалистов в области экстракции и может быть применено в фармацевтической и пищевой промышленности при разработке способов извлечения и определения витаминов группы В.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозкина Т.С., Мойсеенок А.Г. Витамины. Краткое руководство для врачей и студентов медицинских, фармацевтических и биологических специальностей. Минск: ООО «Оскар», 2002. 112 с.
2. Мокшина Н.Я., Коренман Я.И., Зыков А.В. Раздельное определение ароматических α -аминокислот и витаминов после экстракции из водных сред // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 4. С. 169 – 173.
3. Мокшина Н. Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 246 с.
4. Мишина А.В. Экстракция азотсодержащих фенолов гидрофильными растворителями – закономерности и электроаналитическое определение в органических концентратах. Дис. ...канд. хим. наук. Москва: Моск. гос. заочный ин-т пищевой промышленности, 1997. 150 с.
5. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В. Коэффициенты распределения витамина В₂ в системах гидрофильный органический растворитель – водно-солевой раствор // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 482 – 485.
6. Пахомова О.А. Новые экстракционные системы для определения α -аминокислот в водных средах. Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 151 с.
7. Цыплухина Ю.В. Экстракция α -аминокислот с ароматическими заместителями синтетическими водорастворимыми полимерами. Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2006. 140 с.
8. Мокшина, Н.Я. Экстракция и определение ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов – закономерности и новые аналитические решения. Дис...докт. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 328 с.
9. Справочник химика: в 6 томах / Под. ред Б.П. Никольского. М.: Химия, 3-е изд. 1971. Т.2. 1168 с.
10. Смирнов В.И. Сольватация оксибензолов в спиртах // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 258 – 261.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОФЕИНА ИЗ ПЛАЗМЫ КРОВИ

**Коренман Я.И.¹, Шорманов В.К.², Мокшина Н.Я.³, Кривошеева О.А.¹,
Климанов Д.В.²**

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036 Воронеж, пр. Революции, 19*

²*Курский государственный медицинский университет
305041 Курск, ул. К.Маркса, 3*

³*Военный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 а*

EXTRACTION CAFFEINE FROM BLOOD PLASMA

**Korenman Ya. I.¹, Shormanov V.K.², Mokshina N. Ya.³, Krivosheeva O.A.¹,
Klimanov D.V.²**

¹*Voronezh state university of engineering technologies
394036 Voronezh, 19, pr. Revolutisii*

²*Kursk State Medical University
305041 Kursk, 3, K.Marcsa str.*

³*Air force engineering university
394064 Voronezh, 54 A, Staryh Bolsheviks str.*

Features of extraction of caffeine from plasma of blood of the person by a method a liquid-liquid extraction with the subsequent definition by physical and chemical methods are studied. Conditions of extraction are optimized, some laws of process are established.

Изучены особенности извлечения кофеина из плазмы крови человека методом жидкость–жидкостной экстракции с последующим определением физико-химическими методами. Оптимизированы условия экстракции, установлены некоторые закономерности процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Кофеин (1,3,7 – триметилксантин) относится к группе метилксантинов пуринового ряда, содержится в листьях чая (около 2%), семенах кофе (1–2%), орехах кола. Кофеин стимулирует психическую деятельность, повышает умственную и физическую работоспособность, двигательную активность. После приема препаратов, содержащих кофеин, появляется бодрость, временно устраняются или уменьшаются утомление и сонливость, повышаются настроение, способность к восприятию внешних раздражений, психомоторная активность. Снижается чувство усталости, возрастает физическая и умственная работоспособность (особенно при утомлении).

Кофеин повышает обмен веществ в организме, увеличивает гликогенолиз, вызывая гипергликемию. Повышает липолиз, содержание свободных жирных кислот в плазме крови возрастает. В больших дозах вызывает освобождение адреналина из мозгового слоя надпочечников. Стимулирует выделение сахара, накопленного в печени, этим объясняется ощущение подъема, вызываемого при употреблении кофе, колы и шоколада («большая кофеиновая тройка»). Однако побочные эффекты могут быть значительно больше этих приятных ощущений. Высвобождение сахаров приводит к большой нагрузке на эндокринную систему. У людей, регулярно потребляющих кофе, когда они переключаются на

напитки, не содержащие кофеин, проявляются все признаки, характерные для синдрома физической и психической зависимости [1].

Большие дозы кофеина могут привести к истощению нервных клеток [2]. Период выведения кофеина из организма находится в пределах 5 – 7 ч, 3 ч – для курильщиков, 18–20 ч – для беременных.

В виде кофеин-бензоата натрия назначается взрослым — по 1 мл 10 %-го или 20 %-го раствора, детям — по 0,25–1 мл 10 %-го раствора. Для устранения апноэ у новорожденных препарат вводят через рот или внутривенно (в виде кофеин-цитрата), при этом концентрация кофеина-основания в плазме крови составляет 3 – 10 мг/мл [3].

Для установления безопасности и подлинности кофеинсодержащих фармпрепаратов необходима разработка экспрессной и легковыполнимой методики определения кофеина в биологических жидкостях.

Известно определение кофеина в плазме крови методом ВЭЖХ [4], однако оно связано с использованием сложного и дорогостоящего оборудования, с привлечением специально обученного персонала.

Для определения кофеина применяют спектрофотометрический метод, основанный на измерении оптической плотности хлороформового экстракта при 250, 275 или 300 нм. Кофеин экстрагируют из подщелочного водного раствора хлороформом, растворитель удаляют упариванием, сухой остаток экстракта обрабатывают смесью растворов пероксида водорода и концентрированной хлороводородной кислоты. Реакция избирательна, присутствие в сухом остатке экстракта других соединений не мешает определению.

Цель исследования состоит в разработке методики определения кофеина в плазме крови с предварительной экстракционным извлечением без применения сложного оборудования и вреднодействующих химических реактивов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навеску кофеина массой 0,0250 г растворяют в 25 см³ воды, 0,5 см³ полученного раствора вводят в 5 см³ плазмы крови, добавляют 10 см³ ацетона. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают на фильтре ацетоном (5 см³). Фильтрат собирают в выпарительную чашку и испаряют ацетон в токе воздуха при комнатной температуре. После испарения ацетона в чашке должно остаться не менее 5 см³ раствора.

Кофеин, содержащийся в фильтрате, концентрируют с применением смеси этилацетат – хлороформ, взятых в соотношении 0,2 : 0,8 мол.доли, и высаливателя (кристаллический сульфат аммония). К 10 см³ анализируемой водной пробы (к 5 см³ фильтрата добавляют 5 см³ воды), содержащей кофеин, добавляют высаливатель (сульфат аммония), необходимый для образования двухфазной системы, до получения насыщенного водно-солевого раствора и 2 см³ смеси этилацетат – хлороформ. Экстрагируют на вибросмесителе, в течение 7–10 мин устанавливается межфазное равновесие, раствор оставляют на 3–5 мин для расслаивания системы.

Затем 1 см³ органического концентрата разбавляют в 25 раз дистиллированной водой, измеряют оптическую плотность полученного

раствора на спектрофотометре SHIMADZU UV MINI-1240, длина светопоглощающего слоя 1 см, максимум светопоглощения при 272 нм.

Содержание кофеина в экстракте (Q , мкг/см³) рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{1,05 \cdot 150 \cdot A}{2000} \cdot 194,2,$$

где 1,05 – коэффициент, учитывающий потерю кофеина при экстракции; 150 – коэффициент, учитывающий кратность разбавления; A – оптическая плотность водного раствора кофеина; 2000 – молярный коэффициент светопоглощения; 194,2 – молярная масса кофеина.

Коэффициент распределения (D) и степень извлечения кофеина (R , %) вычисляют по известным уравнениям [5]:

$$D = \frac{c_o}{c_v}, \quad R = \frac{D}{D+f} \cdot 100 \%,$$

где c_o и c_v – концентрации кофеина в органической (экстракт) и водной фазах, мг/см³, f – соотношение объемов равновесных водной и органической фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Этилацетат и хлороформ традиционно применяются как экстрагенты для извлечения кофеина из зерен кофе и листьев чая с целью последующего получения чистого вещества.

Известно, что для повышения степени извлечения органических веществ разных классов с успехом используются бинарные смеси растворителей, характеризующиеся синергетическим действием [6]. В задачи данного исследования входит разработка способа экстракционно-спектрофотометрического определения кофеина в плазме крови с применением смеси хлороформа с этилацетатом, взятых в разных соотношениях.

Наблюдаемый при экстракции синергетический эффект объясняется различными причинами – отклонением свойств смеси растворителей от законов Рауля, изменением степени ассоциации одного из компонентов смеси, взаимодействием растворителей друг с другом, образованием комплексов распределяемого вещества с обоими компонентами смеси растворителей [7].

Для количественной оценки синергизма рассчитывали коэффициенты синергетности K_c [8]:

$$K_c = \lg (D_{см} / D_{add}),$$

где $D_{см}$ и D_{add} – коэффициенты распределения кофеина в системе бинарная смесь экстрагентов – сульфат аммония – вода и аддитивное значение коэффициента распределения.

Коэффициент D_{add} вычисляли по уравнению:

$$D_{add} = D_1 n_1 + D_2 (1 - n_1),$$

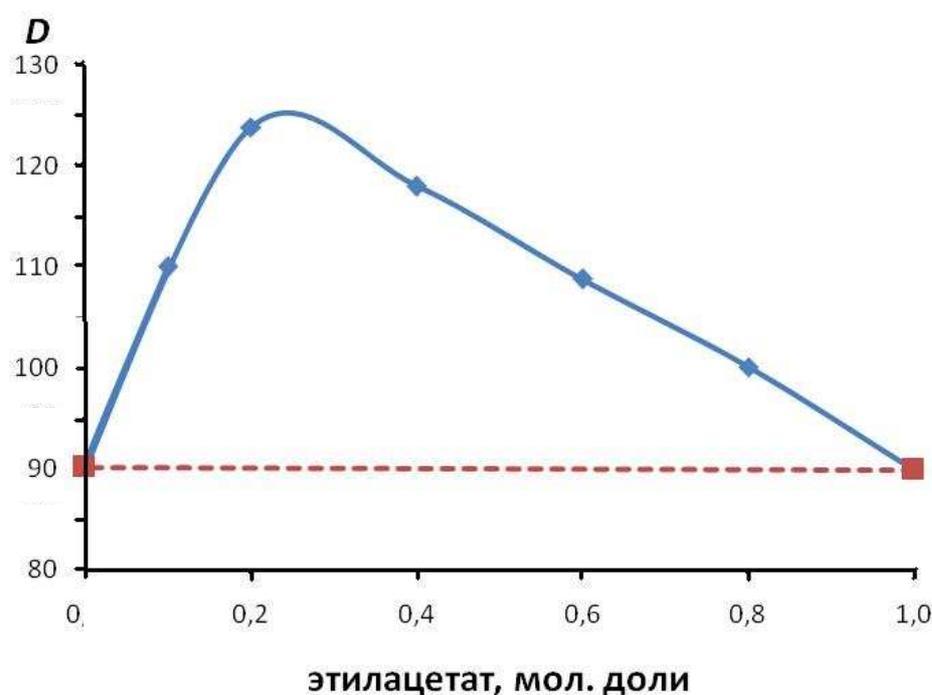
где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения кофеина в системах с индивидуальными экстрагентами; n_1 – мольная доля одного из компонентов смеси растворителей.

Степень однократного извлечения кофеина смесью этилацетат – хлороформ достигает 96,5 % (табл.1).

Таблица 1. Степень извлечения кофеина и коэффициенты синергетности при экстракции смесью этилацетат – хлороформ

Состав смеси этилацетат – хлороформ, мол.доли	R, %	K _c
0,8 : 0,2	95,2	0,14
0,6 : 0,4	95,6	0,12
0,4 : 0,6	95,9	0,08
0,2 : 0,8	96,5	0,05

Зависимость коэффициентов распределения кофеина от состава смеси описывается кривой с выпуклостью, обращенной от оси абсцисс (рисунок). Такой характер изотермы объясняется взаимодействием компонентов смеси с образованием молекулярных комплексов за счет водородных связей.



Зависимость коэффициента распределения кофеина от содержания этилацетата в смеси с хлороформом, пунктиром указана линия аддитивности.

Изучена зависимость эффективности экстракции кофеина от pH среды водно-солевого раствора. Установлено, что изоэлектрическая точка находится в интервале 4,2÷4,5. Дополнительное подкисление не требуется, так как необходимое значение pH среды достигается за счет введения сульфата аммония до экстракции. Экстракция в присутствии высаливателей – распространенный прием повышения количественных характеристик процесса [9]. При уменьшении молекулярной массы гидрофильных растворителей возрастает их растворимость в воде, образование двухфазной системы становится практически невозможным. Обязательным условием экстракции такими растворителями является насыщение водного раствора электролитом, понижающим растворимость распределяемого вещества в воде и обеспечивающим расслаивание системы (высаливающий эффект).

Оптимизированы условия экстракции кофеина: рН 4,2÷4,5, время установления межфазного равновесия 10 мин, исходное соотношение объемов водной и органической фаз 5:1, соотношение мольных долей этилацетата и хлороформа в смеси 0,2 : 0,8, концентрация высаливателя 38 мас. % (практически насыщенный раствор). В этих условиях максимальный коэффициент распределения кофеина достигает 135,5, степень извлечения – 96,5%.

Разработанная нами методика может быть применена для определения кофеина не только в плазме крови, но и в других биологических жидкостях, например, в моче без предварительного осаждения белков ацетоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л.Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
2. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров Н.К. Параметры токсических промышленных ядов при однократном воздействии. М.: Медицина, 1977. 240 с.
3. Стрелова О.Ю., Чувина И.А. Оценка эффективности методов изолирования токсических веществ из крови // Судебно-медицинская экспертиза. 2008. Т. 51, № 3. С. 22-24
4. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хеншена. М.: Мир, 1988. 688 с.
5. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия. 1977. 200 с.
6. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 6.
7. Юртов Е.В. Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость–жидкость. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. С.84 – 95.
8. Мокшина Н.Я. Экстракция и определение ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов – закономерности и новые аналитические решения. Дис... док. хим. наук. Краснодар: Кубан. гос. ун-т. 2007.
9. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах М.: Мир, 1968. 328 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОФЕИНА И ТЕОБРОМИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД – НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Коренман Я.И.¹, Мокшина Н.Я.², Кривошеева О.А.¹, Солохин С.А.¹,
Махиня А.М.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036 Воронеж, пр. Революции, 19*

²*Военный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 а*

EXTRACTION OF CAFFEINE AND THEOBROMINE FROM THE WATER ENVIRONMENTS – NEW ANALYTICAL DECISIONS

Korenman Ya. I.¹, Mokshina N. Ya.², Krivosheeva O.A.¹, Solokhin S.A.¹, Makhinya A.M.¹

¹*Voronezh state university of engineering technologies*

394036 Voronezh, 19, pr. Revolutisii

2Air force engineering university

394064 Voronezh, 54 A, Staryh Bolsheviks str.

It is studied extraction of purine alkaloids (caffeine and teobromine) hydrophilic and hydrophobic solvents, mixes hydrophilic solvents, and also mixes of the most effective solvents with solvated reagents. Distribution factors of alkaloids in the studied systems are resulted.

Изучена экстракция пуриновых алкалоидов (кофеина и теобромина) гидрофильными и гидрофобными растворителями, смесями гидрофильных растворителей, а также смесями наиболее эффективных растворителей с сольватотропными реагентами, высаливатель – сульфат аммония. Рассчитаны коэффициенты распределения.

ВВЕДЕНИЕ

Кофеин (1,3,7 – триметилксантин) и теобромин (1,3–диметилксантин) относятся к группе природных пуриновых алкалоидов ксантинового ряда. Содержатся в листьях чая, семенах кофе, какао-бобах. Входят в состав многих пищевых продуктов, например, энергетических напитков или шоколада, косметических и фармацевтических препаратов. В медицине алкалоиды применяют при инфекционных и других заболеваниях, сопровождающихся угнетением функций центральной нервной системы и сердечно-сосудистой системы, при отравлениях наркотиками и другими ядами, при спазмах сосудов головного мозга, для повышения психической и физической работоспособности, для устранения сонливости. Однако прием этих алкалоидов в количествах более 300 мг в сутки вызывает состояние тревоги, беспокойство, тремор, головную боль, сердечные экстрасистолии. При концентрации кофеина и теобромина в плазме крови 50 мг/мл возможны токсические эффекты: беспокойство, тахипноэ, тахикардия, повышение рефлекса Моро, при более высоких концентрациях — судороги. Для установления безопасности алкалоидсодержащих пищевых продуктов и фармацевтических препаратов необходима разработка экспрессной и легковыполнимой методики определения кофеина и теобромина в водных средах.

Известны определения алкалоидов методом ВЭЖХ [1], однако они связаны с использованием сложного и дорогостоящего оборудования, привлечением специально обученного персонала.

Несмотря на многочисленные сведения о хроматографических и электрохимических методах определения органических веществ, жидкостная экстракция продолжает занимать лидирующее положение среди методов разделения и концентрирования [2, 3]. Такие задачи могут быть решены с применением жидкостной экстракции и комплекса физико-химических методов определения компонентов в равновесных водных растворах.

До середины 80-х годов XX века в качестве экстрагентов применяли в основном гидрофобные спирты (октиловый, нониловый, дециловый), ароматические и алифатические углеводороды, их галоген- и нитропроизводные, а также бинарные смеси гидрофобных растворителей [4].

Систематизация коэффициентов распределения органических соединений разных классов [4] показала, что даже в наиболее эффективных системах гидрофобный растворитель – вода коэффициенты распределения редко бывают высокими и достаточными, например, для концентрирования с целью последующего определения микроколичеств экстрагированных соединений.

В последнее время во многих работах [5, 6]. обсуждается возможность применения гидрофильных растворителей в качестве эффективных экстрагентов органических соединений. При экстракции гидрофильными растворителями образование самостоятельной органической фазы происходит в результате насыщения водного раствора нейтральными солями. Кроме того, при экстракции в присутствии высаливателя достигаются высокие коэффициенты распределения, резко увеличивается степень извлечения и коэффициентами концентрирования. При этом отсутствует стадия реэкстракции, часто сопровождающаяся значительными погрешностями [4].

Кроме индивидуальных растворителей, для извлечения органических веществ из водных сред широко применяется экстракция бинарными смесями растворителей [5, 6]. Коэффициенты распределения в системах смесь гидрофильных растворителей – водно-солевой раствор часто характеризуются положительными отклонениями от аддитивности (синергетический эффект).

Введение сольватропных реагентов, таких как, камфора, диметил, дибутил- или диоктилфталат, в экстрагент или смесь экстрагентов при извлечении кофеина и теобромина также сопровождается резким повышением коэффициентов распределения по сравнению с системами индивидуальный растворитель – высаливатель – вода.

Цель исследования состоит в разработке методик экстракционного извлечения кофеина и теобромина и их последующего селективного спектрофотометрического определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водно-солевого раствора кофеина или теобромина 0,0050 г препарата помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили до метки насыщенным раствором сульфата аммония.

Экстракцию алкалоидов из водно-солевых растворов проводили по известной методике [3].

1. Экстракция индивидуальными растворителями

В градуированную пробирку вместимостью 25 см³ помещали 10 см³ водно-солевого раствора кофеина или теобромина и 1 см³ растворителя (исходное соотношение объемов водно-солевой и органической фаз 10:1), экстрагировали 5 мин на вибросмесителе при 20±1°С. Предварительно установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие.

В качестве экстрагентов применяли гидрофильные экстрагенты: алифатические спирты нормального (н.пропиловый, н.бутиловый, н.пентиловый, н.гексиловый) и изомерного (изопропиловый, изобутиловый) строения, а также этилацетат и бутилацетат. После расслаивания системы (5 мин) водную фазу отделяли и анализировали методом УФ-спектрофотометрии (SHIMADZU UV MINI1240, кварцевая кювета, $l = 1$ см, $\lambda_{\max} = 272$ нм).

Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R , %) кофеина и теобромина вычисляли по известным уравнениям [7]:

$$D = \frac{c_0}{c_a} \qquad R = \frac{D}{D + f} \cdot 100 \%,$$

где c_0 и c_a – концентрации алкалоида в органической и водной фазах, мкг/см³; f – соотношение объемов равновесных водной и органической фаз.

Максимальные коэффициенты распределения достигаются при извлечении наиболее гидратированного алкалоида (кофеина) бесконечно растворимым в воде этилацетатом (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения пуриновых алкалоидов; $n = 3$, $P = 0,95$

Экстрагент	Кофеин	Теобромин
н.пропиловый спирт	39,7±2,5	33,1±2,6
н.бутиловый спирт	20,0±1,7	17,8±2,1
н.пентиловый спирт	11,5±1,2	10,0±1,8
н.гексиловый спирт	4,9±0,9	4,5±1,4
изопропиловый спирт	24,1±3,1	21,2±2,8
изобутиловый спирт	7,5±1,8	6,5±1,4
этилацетат	89,9±1,3	57,9±1,3
бутилацетат	64,8±0,8	30,8±1,8

2. Экстракция синергетическими смесями на основе этилацетата.

В градуированную пробирку вместимостью 25 см³ помещали 10 см³ водно-солевого раствора кофеина или теобромина и 1 см³ смеси растворителей (исходное соотношение объемов водно-солевой и органической фаз 10:1), экстрагировали 5 мин на вибростмесителе при 20±1° С. В качестве экстрагентов применяли смеси этилацетат – н.пропиловый спирт, этилацетат – изопропиловый спирт, этилацетат – н.бутиловый спирт, этилацетат – изобутиловый спирт.

Максимальные коэффициенты распределения алкалоидов достигаются при извлечении смесью наиболее гидрофильных растворителей (этилацетат, н.пропиловый спирт), взятых в соотношении 0,8:0,2 мол. доли соответственно (табл.2).

Таблица 2. Коэффициенты распределения пуриновых алкалоидов;
n = 3, P = 0,95

Состав смеси экстрагентов (0,8:0,2 мол.доли)	Кофеин	Теобромин
этилацетат – н.пропиловый спирт	125,3±6,3	114,1±4,6
этилацетат – изопропиловый спирт	96,0±5,2	83,2±3,9
этилацетат – н.бутиловый спирт	111,9±5,8	96,0±5,3
этилацетат – изобутиловый спирт	92,5±4,9	79,2±2,8

3. Экстракция алкалоидов с применением сольватропных реагентов

Предварительно готовили серию растворов сольватропных реагентов (диметилфталата, дибутилфталата, диоктилфталата) в спиртах (н. пропиловом, изопропиловом и гексиловом спирте), а также в этилацетате.

Далее экстракцию проводили аналогично п.1 и 2.

Максимальные коэффициенты распределения достигаются при извлечении смесью наиболее гидрофильных растворителей (этилацетат, н.пропиловый спирт) с диметилфталатом, взятых в соотношении 1:2 соответственно (табл.3).

Таблица 3. Коэффициенты распределения пуриновых алкалоидов;
n = 3, P = 0,95

Состав смеси экстрагентов (1:2)	Кофеин	Теобромин
н.пропиловый спирт – диметилфталат	312,3±11,2	223,3±10,1
н.пропиловый спирт – дибутилфталат	232,5±10,3	212,7±9,8
н.пропиловый спирт – диоктилфталат	199,4±10,6	130,1±7,3
изпропиловый спирт – диметилфталат	146,8±15,9	139,6±8,8
изопропиловый спирт – дибутилфталат	111,7±12,1	83,7±9,1
изоропиловый спирт – диоктилфталат	85,3±9,9	76,6±7,3
н.гексильовый спирт – диметилфталат	31,5±4,1	28,7±3,3
н.гексильовый спирт – дибутилфталат	25,4±2,8	19,7±2,1
н.гексильовый спирт – диоктилфталат	20,0±1,6	17,6±1,9
этилацетат – диметилфталат	212,7±19,9	196,1±12,7
этилацетат – дибутилфталат	158,2±14,2	118,0±9,7
этилацетат – диоктилфталат	114,3±10,3	93,6±8,2

Таким образом, разработаны методики, позволяющие более или менее полно извлекать кофеин и теобромин из водных сред с целью их последующего определения методом УФ-спектрофотометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хеншена. М.: Мир, 1988. 688 с.
2. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия. 1977. 200 с.
3. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: ВолгоВятск. издво, 1973. 216 с.
4. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т. 1992. 336 с.
5. Мокшина, Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 246 с.
6. Пахомова О.А. Новые экстракционные системы для определения α-аминокислот в водных средах. Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 151 с.
7. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под.ред. Золотова Ю.А. М.: Высш.шк. 2001. 464 с.

КОМПЛЕКСЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ВАНАДИЯ(IV) ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛ-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Курбатова Л.Д., Слепухин П.А., Курбатов Д.И., Заболоцкая Е.В.
*Учреждение РАН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
Россия, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*

COMPLEXES FORMED DURING EXTRACTION OF VANADIUM(IV) WITH DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID

Kurbatova L.D., Slepukhin P.A., Kurbatov D.I., Zabolotskaya E.V.
*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91,
Pervomaiskaya str., 620990, Ekaterinburg, Russia*

It was established with the use of electron and ESR spectroscopy methods that in the presence of sodium sulfate the extraction of vanadium (IV) with di-2-ethylhexylphosphoric acid takes place by the cation-exchange mechanism giving rise to two complex compounds of vanadium (IV) oxocation with sulfuric and di-2-ethylhexylphosphoric acid anions. The vanadium (IV) oxocation sulfate complex extracted in the solid state was examined with X-ray structural analysis. It was shown that the vanadium (IV) oxocation sulfate complex trihydrate crystallizes in the centrosymmetrical space group in the form of dimmers with bridging sulfate groups.

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) имеет две функциональные группы - гидроксильную и фосфорильную и широко применяется для экстракции ванадия в степени окисления четыре. Экстракция ванадия в степени окисления пять в виде диоксокатиона VO_2^+ не используется, поскольку проходит с низкими коэффициентами распределения. Анализ литературных данных показывает, что исследование экстракционного извлечения ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой было проведено сернокислых и хлорнокислых растворов [1,2]. В настоящем сообщении приведены результаты исследования экстракции ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в присутствии сульфата натрия.

Изучение экстракции ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в присутствии сульфата натрия проводили методами ЭПР и электронной спектроскопии.

Для идентификации комплексов ванадия(IV), которые экстрагируются ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, было проведено исследование экстрактов ванадия(IV) Д2ЭГФК методом ЭПР в зависимости от концентрации ванадия(IV) в водном растворе.

При низких концентрациях ванадия(IV) ($C_{V(IV)}=0.01$ моль/л) наблюдается аксиально-анизотропный спектр ЭПР экстракта ванадия(IV) Д2ЭГФК с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 1), возникающей из-за взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром ванадия ($I=7/2$).

Значения констант СТС $A_{\parallel} = 190$ Гс и $A_{\perp} = 90$ Гс достаточно хорошо согласуются с полученными ранее данными для комплексных соединений ванадия(IV) [4].

Увеличение концентрации ванадия(IV) в исходном водном растворе приводит к изменению спектра ЭПР и появлению в органической фазе кристаллов голубого цвета.

Из рис. 1, где приведен спектр ЭПР экстракта ванадия(IV) Д2ЭГФК при концентрации ванадия(IV) $C_{V(IV)}=0.30$ моль/л, видно, что на фоне полученного

нами ранее спектра с разрешенной сверхтонкой структурой возникает широкий неразрешенный сигнал. Следует отметить, что положения пиков и значения констант сверхтонкого расщепления остаются неизменными. Появление широкого сигнала можно связать с образованием в экстракте кристаллов, представляющих собой соединение ванадия(IV). В твердой фазе из-за сильных магнитных диполь-дипольных взаимодействий происходит значительное уширение компонент СТС от ядер ^{51}V . Это приводит к их перекрыванию и появлению в спектре ЭПР одиночного широкого сигнала [5].

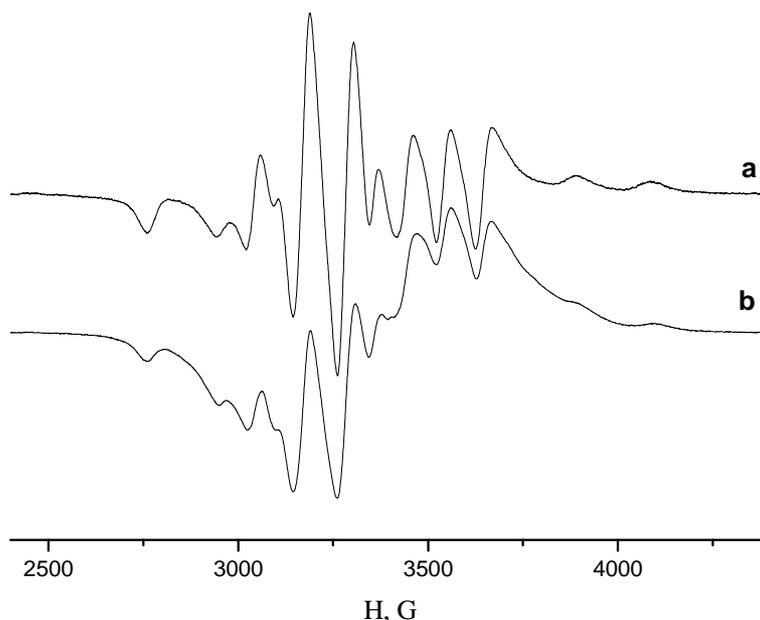


Рис. 1. Спектры ЭПР:
 а-Экстракт ванадия(IV) Д2ЭГФК, $C_V=0.01$ моль/л;
 б-Экстракт ванадия(IV) Д2ЭГФК, $C_V=0.30$ моль/л.

Рентгеноструктурный анализ полученных кристаллов, проведенный при 150(2) К, показал, что при высоких концентрациях ванадия(IV) в органической фазе образуются кристаллы тригидрата сульфатного комплекса оксокатиона ванадия(IV) $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что тригидрат сульфата оксокатиона ванадия(IV) кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе в виде димеров с мостиковыми сульфатными группами. Сингония кристалла моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$, $a=7.3561(4)$ Å, $b=7.3837(4)$ Å, $c=12.0066(5)$ Å, $\beta=106.404(4)^\circ$, $V=625.60(5)$ Å³, для вещества брутто-формулы $\text{H}_6\text{O}_8\text{SV}$ $M=217.05$ г/моль, $F(000)=436$, $Z=4$, $D_c=2.304$ г/см³, $\mu=1.915$ мм⁻¹. Ранее структурные исследования данного аквакомплекса были проведены при комнатной температуре в работах [5, 6]. Полученные авторами данные хорошо согласуются с результатами, приведенными в данной работе. Таким образом проведенные рентгеноструктурные исследования позволили установить, что в органической фазе образуется сульфатный комплекс оксокатиона ванадия(IV). Из литературы известно, что сульфатному комплексу оксокатиона ванадия(IV) в водных растворах соответствует спектр ЭПР с константой СТС, равной 106-108 Гс [4].

Поэтому можно полагать, что спектр ЭПР с константами СТС $A_{\text{II}} = 190$ Гс и $A_{\text{I}} = 90$ Гс, по-видимому, принадлежит комплексу оксокатиона ванадия(IV) с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Для подтверждения полученных результатов и идентификации комплексов ванадия(IV), образующихся в органической фазе, были зарегистрированы электронные спектры экстракта ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и водного раствора сульфата оксокатиона ванадия(IV). В электронном спектре водного раствора сульфата оксокатиона ванадия(IV) имеется две полосы поглощения при 16000 и 13000 см^{-1} , в электронном спектре экстракта ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой наблюдается три полосы поглощения при 16000, 15000 и 13000 см^{-1} . Наблюдаемые полосы обусловлены переходами из заполненных состояний валентной полосы в зону проводимости. В соответствии с величинами потенциалов ионизации [7] можно предположить, что верх валентной полосы образован 3p-состояниями серы ($I_{3p} = -10,78$ эВ), ниже расположены 3p-состояния фосфора ($I_{3p} = -10,84$ эВ) и 2p-состояния кислорода ($I_{2p} = -15,85$ эВ), которые дают вклад в область дна валентной p-полосы. Исходя из этого, полосу при 13000 см^{-1} (1.61 эВ) можно отнести к переходам с переносом заряда из заполненных 2p-состояний кислорода на пустые 3d-состояния ванадия. Полосу при 15000 см^{-1} (1.86 эВ) можно отнести к переходам из 3p-состояний фосфора, а полосу при 16000 см^{-1} (1.98 эВ) – к переходам из 3p-состояний серы. Такая интерпретация электронного спектра подтверждает образование в органической фазе двух комплексных соединений оксокатиона ванадия(IV) с анионами серной и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Таким образом, экстракция ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в присутствии сульфата натрия проходит по катионообменному механизму. При этом в органической фазе образуется два комплексных соединения оксокатиона ванадия(IV) с анионами серной и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракцию ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проводили при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Ди-2-этилгексилфосфорную кислоту предварительно очищали от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты [8]. Экстракцию проводили неразбавленной Д2ЭГФК при соотношении $V_o:V_v=1:1$ и многократном контактировании (~4 мин.) с сернокислым раствором ванадия(IV). Для приготовления исследуемых растворов использовали сульфат натрия и серную кислоту марки "х.ч.". Концентрация сульфата натрия в растворах была постоянной, равной 0.4 моль/л. Концентрацию ванадия(IV) в водных растворах и органической фазе определяли атомно-адсорбционным методом. Электронные спектры экстрактов ванадия(IV) Д2ЭГФК и водного раствора сульфата оксокатиона ванадия(IV) регистрировали на спектрофотометре "Specord UV VIS" в области 300 – 800 нм. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре CMS 8400 в X – диапазоне при комнатной температуре.

Рентгеноструктурные исследования соединения выполнены по стандартной процедуре на дифрактометре "Xcalibur 3", оборудованным CCD детектором ($\lambda\text{MoK}_\alpha = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование,

размер шагов сканирования – 1° , время измерения фрейма – 20 сек, $T=150(2)$ К). Для анализа соединений использован обломок пластинчатого кристалла синего цвета размером $0.20 \times 0.13 \times 0.07$ мм. На углах рассеяния $3.54^\circ < \theta < 30.51^\circ$ собрано 3654 отражений, из них независимых 1856 ($R_{int} = 0.0159$), 1568 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность набора 97.1%. Поправка на поглощение введена методом мультисканирования [9]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS97 и уточнена по программе SHELXL97 [10] методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном приближении для неводородных атомов. Позиции атомов водорода выявлены по пикам пространственной электронной плотности и уточнены независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры недостоверности: $R_1 = 0.0190$, $wR_2 = 0.0461$ (для отражений с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0252$, $wR_2 = 0.0475$ (для всех отражений). Добротность $S = 1.006$, весовая схема $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0305P)^2]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Список литературы

- [1] Хярсинг И.В., Филиппов А.П. // ЖНХ. 1988. Т. 33. № 4. С. 900.
- [2] Hughes M.A., Biswas R.K. // Hydrometallurgy. 1991. Vol. 26. № 3. P. 281.
- [3] Стоянов Е.С., Попов В.М., Михайлов В.А. // Журн. прикл. спектр. 1984. Т. 40. № 1. С. 77.
- [4] Куска Х.А., Роджерс М.Т. // ЭПР комплексов переходных металлов. М: Мир, 1970. 220 с.
- [5] Tachez M., Theobald F. // Acta Crystallogr. 1980. Sect. B, Vol. 36, p. 2873.
- [6] Theobald F., Galy J. // Acta Crystallogr. 1973. Sect. B, Vol. 29, p. 2732.]
- [7] Яворский Б.М., Детлаф А.А. // Справочник по физике. М: Наука, 1985. 512 с.
- [8] Церковницкая И.А., Каурова М.И. // Применение органических реагентов в аналитической химии. Л.: ЛГУ, 1969. 160с.
- [9] CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9 (release 23-03-2006 CrysAlis171 .NET). Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
- [10] Sheldrick G.M. // Acta. Crystallogr. 2008. Sect. A, Vol. 64. № 1. p. 112.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ИЗО- И ОРТО- ВАНИЛИНОВ ГИДРОФИЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Маслова Н.В., Коренман Я.И., Суханов П.Т.

*Государственный университет инженерных технологий
394036 Воронеж, пр. Революции, 19*

THE GENERAL LAWS OF EXTRACTION OF ISO- AND ORTHO-VANILLINS HYDROPHILIC SOLVENTS

Maslova N.V., Korenman Ya.I., Sukhanov P.T.

*State University of Engineering Technology
394036 Voronezh, prospect of the Revolution, 19*

Extraction hydroxybenzaldehyde (*iso*-vanillin, *ortho*-vanillin) in aqueous salt solutions (salting-out agent – ammonium sulfate), hydrophilic solvents and mixtures has been studied. Distribution coefficients in the systems water-salt solution – hydrophilic solvent has been established.

Изучена экстракция гидроксibenзальдегидов (изо-ванилин, орто-ванилин) из водно-солевых растворов (высаливатель – сульфат аммония) гидрофильными растворителями и их смесями. Установлены коэффициенты распределения в системах водно-солевой раствор – гидрофильный растворитель.

ВВЕДЕНИЕ

Экстракция высокогидратированных ванилинов гидрофобными растворителями, как правило, неэффективна. Нами показано, что практически полное извлечение ванилина и его замещенных из водных сред возможно с применением гидрофильных растворителей и высаливателя. Однако при этом надо учитывать, что равновесная органическая фаза содержит значительные количества воды. Это затрудняет разделение фаз и во многом устраняется введением до экстракции в водный раствор высаливателя.

Органический экстракт, наряду с ванилинами, содержит воду и высаливатель, концентрации которых определяют эффективность межфазного распределения ванилинов.

Взаимная растворимость воды и экстрагента уменьшается с повышением концентрации высаливателя. Растворимость электролита в экстрагентах мала, в органическую фазу соль переходит преимущественно в виде гидратов [1, 2]. Ванилины экстрагировали из практически насыщенных водно-солевых растворов, при этом содержание воды в экстрагенте значительно снижается.

Присутствие воды в равновесных фазах обуславливает конкурентные процессы сольватации и гидратации ванилинов и высаливателя. На основе экспериментально установленной энергии межмолекулярных взаимодействий показано, что наибольшее сродство к воде проявляют алифатические спирты, минимальное – алкилацетаты, например, этилацетат [2, 3].

Высаливатель гидратируется большим количеством воды, в результате растворимость гидрофильного экстрагента в воде снижается и изменяется гомогенность системы.

Вследствие сильной гидратации соли уменьшается содержание несвязанной воды, снижается растворимость ванилинов в водной фазе и, как следствие, возрастают коэффициенты распределения.

Присутствие в структуре ванилинов полярных заместителей (гидрокси-, метокси-, этоксигрупп) обуславливает гидрофильность этих соединений и позволяет прогнозировать высокую экстрагирующую способность по отношению к ним полярных растворителей (спирты, кетоны, эфиры). Ранее установлено [4], что с увеличением числа С-атомов в молекулах растворителей – гомологов их экстрагирующая активность по отношению к органическим соединениям разных классов систематически снижается.

Межмолекулярные взаимодействия при переходе к высшим гомологам обусловлены ослаблением водородной связи между экстрагентом и распределяемым соединением вследствие утяжеления углеводородной части молекулы органического растворителя и снижения относительной доли полярных групп.

При уменьшении молекулярной массы экстрагентов – гомологов возрастает их растворимость в воде, образование самостоятельной фазы происходит только в присутствии высаливателей, влияющих на диэлектрическую проницаемость водного раствора [5].

При экстракции гидрофильными растворителями образующаяся органическая фаза представляет собой смесь полярного растворителя, воды и небольшого количества соли, содержание которой снижается с увеличением общей концентрации растворителя в системе. Состав сопряженных фаз зависит от сродства к воде органического растворителя и высаливателя [6]. В качестве электролита, способствующего образованию органической фазы, нами применен сульфат аммония. Взаимная растворимость воды и экстрагента уменьшается с повышением концентрации высаливателя, поэтому при выполнении эксперимента применяли практически насыщенные растворы сульфата аммония ($C \sim 43$ мас. %).

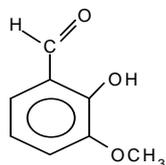
Механизм распределения ванилинов между водной и органической фазами во многом определяется природой экстрагента. Присутствие воды в равновесных фазах обуславливает процессы сольватации и гидратации распределяемого соединения и высаливателя. Сольватация объясняется образованием водородных связей между ОН-группами ванилинов и свободными электронными парами атомов кислорода (кетоны, эфиры) или водорода ОН-групп (спирты) [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

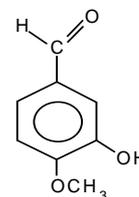
В качестве экстрагентов нами применены гидрофильные растворители: спирты, кетоны, эфиры.

Экспериментально установлено, что наибольшее влияние на экстр-ракцию ванилинов полимерами оказывает сульфат аммония, поэтому в дальнейшем ванилины экстрагировали из практически насыщенных растворов.

В качестве объектов исследования изучены изомеры ванилина (*орто*-, *изо*-ванилины) (рис.1).



2-гидрокси-3-метоксибензальдегид
(*орто*-ванилин)



3-гидрокси-4-метоксибензальдегид
(*изо*-ванилин)

Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования.

Для определения ванилинов в экстракте и водном растворе применяли метод спектрофотометрии.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность распределения ванилинов в системах гидрофильный растворитель – насыщенный водно-солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы – сольваты, гидрато-сольваты. Образующиеся при этом двухфазные системы характеризуются различным составом фаз и соотношением объемов сопряженных растворов, определяющих наряду со свойствами органического растворителя эффективность экстракции.

Химические свойства ацетона обусловлены высоким дипольным моментом карбонильной группы, положительным зарядом С-атома и поляризуемостью двойной связи [8]. При этом углеводородные связи в молекуле ацетона слабо поляризованы, при сольватации функциональных групп ванилинов карбонильная группа является донором электронных пар. Ацетон образует водородные связи с ванилинами за счет смещения электронной плотности к атому кислорода.

Изучена экстракция *изо*- и *орто*-ванилина и его производных ацетоном из водных растворов, насыщенных сульфатом аммония (табл.1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения и степень извлечения ванилинов при экстракции гидрофильными растворителями, высаливатель – сульфат аммония; $n = 4$, $P = 0,95$

Экстрагент	<i>Изо</i> -ванилин		<i>Орто</i> -ванилин	
	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %
ацетон	63,5 ± 9,5	86,3	136 ± 12,0	94,7
1,4-диоксан	59,6 ± 4,6	70,5	65,9 ± 4,3	86,8
этилацетат	23,9 ± 3,3	85,6	92,7 ± 4,4	90,3
диацетоновый спирт	216 ± 14	95,6	370 ± 12	97,4
изопропиловый спирт	33,0 ± 2,0	76,7	66,8 ± 1,6	87,0
<i>n</i> . бутиловый спирт	57,1 ± 1,3	85,1	100 ± 11	90,9
изобутиловый спирт	46,2 ± 2,2	82,2	79,9 ± 2,7	88,9

Эффективность ацетона как экстрагента связана с его повышенной реакционной способностью. При экстракции ацетоном достигаются высокие коэффициенты распределения ванилинов, степень однократного извлечения, например, *орто*-ванилина составляет 94 % .

Изучена экстракция ванилинов сложным (этилацетат) и простым (1,4-диоксан) эфирами. Экстрагирующую способность этилацетата объясняется отсутствием самоассоциации, экранированием атома кислорода [9]. Сольватирующая способность 1,4-диоксана обусловлена взаимным влиянием атомов кислорода и OCH_3 –группы ванилинов, сольватация которых осуществляется одним атомом кислорода [10].

Коэффициенты распределения ванилинов при экстракции 1,4-диоксаном ниже, чем этилацетатом. Сольватация, соответственно и экстракция, эфирами характеризуется образованием водородной связи между ОН-группой ванилинов и атомом кислорода эфира.

При экстракции 1,4-диоксаном степень извлечения *изо*-ванилина не превышает 70,5 %, этилацетатом – 85,6 %.

Экстракция ванилинов спиртами менее эффективна, чем изученными нами растворителями других классов. Известно, что самоассоциация растворителя снижает вероятность образования водородных связей с экстрагируемым веществом [11, 12]. Спирты относятся к ассоциированным растворителям, однако в системах вода – спирт происходит ослабление межмолекулярных водородных связей [10].

Сольватация спиртами отличается от сольватации эфирами и осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атома кислорода ОН-группы ванилинов и атома водорода ОН-группы спиртов [13].

Экстрагирующая активность спиртов по отношению к ванилинам определяется их полярностью. В системах с наиболее полярным диацетоновым спиртом достигаются высокие экстракционные характеристики ванилинов. Наличие двух групп, способных образовывать комплекс с распределяемым соединением, обуславливает наибольшие коэффициенты D в системах с диацетоновым спиртом.

Экстрагирующая активность изобутилового спирта обусловлена положительным индукционным эффектом алкильных групп, повышающим электронную плотность на атоме кислорода, что, в свою очередь, способствует образованию водородных связей с ванилинами.

Для решения аналитических задач методом жидкостной экстракции успешно применяются смеси растворителей [6, 15, 16]. Экстракция из водного раствора бинарной смесью гидрофильных растворителей в присутствии высаливателя представляет собой вариант распределения в двухфазной четырехкомпонентной системе. Компоненты смеси взаимодействуют друг с другом с образованием малоустойчивых молекулярных комплексов. Такие комплексы характеризуются повышенной растворяющей способностью по сравнению с отдельными экстрагентами смеси растворителей.

Применение бинарных смесей органических растворителей сопровождается следующими эффектами [4, 17].

Коэффициенты распределения в системе смесь растворителей – водно-солевой раствор – величины аддитивные ($D_{ад}$), вычисляемые по уравнению (1):

$$D_{ad} = D_1 \cdot n_1 + D_2(1 - n_1), \quad (1)$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения в системах с индивидуальными растворителями, n_1 – мольная доля одного из компонентов смеси.

В системах с бинарными смесями гидрофильных растворителей содержится максимальное количество воды, достигается практически полное извлечение ванилинов из водно-солевых растворов, при этом значительно снижается погрешность последующего анализа концентратов.

В идентичных условиях установлены количественные характеристики экстракции ванилинов бинарными смесями растворителей.

Анализ зависимости коэффициентов распределения ванилинов от состава смесей растворителей (высаливатель – сульфат аммония) показывает, что при относительно невысоком содержании воды в экстракте синергизм отсутствует. Увеличение количества более гидрофильного растворителя, например, ацетона в смеси повышает содержание воды, в результате синергетический эффект возрастает.

Таблица 2. Коэффициенты распределения и степень извлечения ванилинов в системах на основе ацетона, высаливатель - сульфат аммония.

Ацетон, мол. доля	<i>Орто</i> -ванилин		<i>Изо</i> -ванилин	
	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %
1,0	79,0	88,8	63,0	86,3
<i>изопропиловый спирт</i>				
0,9	146	93,6	99,3	90,9
0,7	147	93,6	85,4	89,5
0,5	128	92,8	72,8	87,9
0,3	94,3	90,4	57,3	85,1
0,1	81,0	89,0	40,0	80,0
<i>н.бутиловый спирт</i>				
0,9	110,0	91,7	253	96,2
0,7	98,8	90,8	278	96,5
0,5	83,2	89,3	234	95,9
0,3	73,0	88,0	175	94,6
0,1	63,0	86,3	111	91,7
<i>изобутиловый спирт</i>				
0,9	150	93,7	106,0	91,4
0,7	161	94,2	94,7	90,4
0,5	156	94,0	75,9	88,4
0,3	123	92,5	58,4	85,3
0,1	94,0	90,4	47,6	82,6
<i>диацетоновый спирт</i>				
0,9	383	97,4	220	95,7
0,7	356	97,3	197	95,2
0,5	307	96,8	170	94,4
0,3	260	96,3	143	93,5
0,1	111	91,7	117	92,0

Характер полученных зависимостей позволяет сделать вывод о влиянии содержания воды в экстрактах на полноту извлечения ванилинов.

При экстракции смесями, содержащими до 0,3 мол. доли ацетона (или диацетонового спирта), коэффициенты распределения ванилинов аддитивны. В интервале 0,3 – 1,0 мол. доли ацетона (диацетонового спирта) экстракция описывается типичными синергетическими кривыми.

Коэффициенты распределения возрастают с увеличением содержания более эффективного компонента смеси.

Влияние воды на синергизм изучено на примере экстракции ванилинов смесями, содержащими ацетон. Зависимость коэффициентов распределения ванилинов от содержания более активного компонента смеси проходит через максимум, соответствующий 0,9 мол. доли ацетона в смеси растворителей. Система ацетон – диацетоновый спирт содержит наибольшее количество воды, поэтому независимо от природы распределяемого вещества в этой системе достигаются максимальные коэффициенты распределения.

При экстракции смесью ацетон – диацетоновый спирт происходит практически полное извлечение ванилинов, $R = 96 - 97 \%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман Я.И. Экстракционно-фотометрическое определение ароматизирующих веществ в кондитерских изделиях / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова // VIII Украин. конф. по аналитической химии с междунар. участием. Одесса, Украина. 2008. С. 183.
2. Багровская Н.А. Исследование распределения хлорида натрия в системе вода – изопропиловый спирт / Н.А. Багровская, Г.П. Корнилова, С.А. Лилин // Межвуз. сб «Специфика сольватационных процессов в растворах». Иваново, 1991. С. 92 – 94.
3. Сидорычев Е.В. Особенности сольватации воды и алифатических спиртов в растворителях различной природы / Е.В. Сидорычев, А.Г. Захаров, А.Л. Колов / Межвуз. сб. «Специфика сольватационных процессов в растворах». Иваново, 1991. С. 59 – 67.
4. Коренман Я.И. Экстракция фенолов // Я.И. Коренман. Горький: Волго-Вятское изд., 1973. 216 с.
5. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий / А.С. Соловкин. Москва: Атомиздат, 1969. 124 с.
6. Константинова Н.А. Экстракционно-титриметрическое определение галогенбензойных и аминокислот в водных растворах: Дис. ... канд. хим. наук / Н.А. Константинова. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2003. 164 с.
7. Гуриков Ю.В. О природе сольватирующей способности растворителей / Ю.В. Гуриков // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 5. С. 1153 – 1157.
8. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. Санкт - Петербург: Химия, 1994. 432 с.
9. Нейланд О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. Москва: Высшая школа, 1990. 332 с.
10. Смирнов, В.И. Сольватация оксипропиолов в спиртах / В.И. Смирнов, Г.А. Крестов // Журн. физ. химии. 1994. Т.68, № 2. С. 258 – 261.

11. Сайкс, П. Механизм реакций в органической химии / П. Сайкс. Москва: Химия, 1991. 320 с.
12. Мокшина Н.Я. Экстракция и определение ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов – закономерности и новые аналитические решения: дис. ... докт. хим. наук / Н.Я. Мокшина. Краснодар: Кубан. гос. ун.-т, 2007. 310 с.
13. Yu-Jing Guo. Electroanalytical method of acid red and its supramolecular system with cyclodextrins / Guo Yu-Jing, Pan Jing-Hao, Xiao-Men Li, Fei Lu // *Dyes and Pigm.* 2006. V. 70. № 1. P. 27 – 30.
14. Шляхина Ю.В. Применение водорастворимых полимеров для экстракционного извлечения ароматических аминов / Ю.В. Шляхина, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов, В.Ф. Селеменев, Г.В. Шаталов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 46, № 6. С. 20 – 22.
15. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение // Л.М. Гиндин. – Москва: Наука, 1984. 144 с.
16. Шкинев В.М. Экстракция неорганических ионов в водных системах на основе полиэтиленгликоля / В.М. Шкинев, Н.П. Молочникова // *X конференция по экстракции.* Москва, 1994. С. 149.
17. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических соединений / И.М. Коренман. Москва: Химия, 1977. 200 с.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНА НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СМЕСЯМИ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ Д2ЭГФК И ТАА.

Акимова И.Д., Щипанова Р.С., Лунёва О.Н., Мешков Е.Ю.
ОАО «ВНИИХТ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д.33

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF NITRATE-ION ON EXTRACTION OF URANIUM FROM SULFURIC ACID LEACH SOLUTIONS BY EXTRACTANTES MIXES BASED ON D2EHPA AND TAA.

Akimova I.D., Schipanova R.S., Lunjova O.N., Meshkov E.Yu.

JSK «Scientific-Research Institute of Chemical Technology», Moscow, Russia.

It was carried out research on estimation of the influence of concentration of nitrate-ion on extraction of uranium from sulfuric acids solutions with application of mixes extractantes D2EHPA – TAA in comparison with the system TAA - decyl alcohol in hydrocarbon solvent. It is shown, that in contrast to TAA, the increase of concentration of nitrates does not decrease loaded organic by uranium. Required selectivity of extraction is obtained by maximum loaded organic phase by uranium. Mixes of extractantes D2EHPA, TAA, TBP are recommended as alternative to TAA for extraction of uranium from clarified leach sulfuric acid liquor in presence of nitrate-ions.

Экстракционное концентрирование урана из сернокислотных растворов выщелачивания является стандартным приемом в технологических схемах переработки урановых руд [1-4]. В качестве экстрагента в большинстве зарубежных технологий применяют третичные амины (ТАА), в частности Alamine-336 – Amex процесс [5]. По своим селективным свойствам в отношении урана третичные амины являются исключительно селективными экстрагентами, они практически не извлекают железо. Являясь анионообменным экстрагентом, амин не извлекает металлы, находящиеся в растворах в виде катионных форм. Большим преимуществом являются высокие кинетические характеристики, высокие коэффициенты распределения урана при небольших концентрациях, что позволяет вести процесс за 3-4 ступени противоточной экстракции. В то же время амины имеют и недостатки: необходимость введения эквимольной добавки высокомолекулярных спиртов для предотвращения образования третьей фазы, ограничение по концентрации серной кислоты в растворах выщелачивания, относительно невысокая емкость по урану, не допускается присутствие нитратов в исходном растворе, которые подавляют экстракцию урана. Максимальное насыщение 0,1М раствора ТАА составляет 4-5 г/дм³. На практике это значение ниже, т.к. величина насыщения зависит от равновесной концентрации урана в водном растворе. Необходимо учитывать и высокую стоимость аминов по сравнению с Д2ЭГФК и ТБФ.

В отличие от зарубежной, отечественная технология предусматривает две стадии концентрирования урана после выщелачивания: сорбцию из пульпы на сильноосновных анионитах, сернокислотную десорбцию и экстракцию урана из десорбатов синергетными смесями экстрагентов с последующим получением оксидов урана из аммонийуранилтрикарбоната, выделяемого при твердофазной реэкстракции растворами углеаммонийных солей. Концентрация серной кислоты в десорбционных растворах составляет 110-150 г/дм³, а нитрат-иона –

до 5 г/дм³. Наличие нитратов обусловлено применением азотной кислоты в качестве окислителя для перевода U(4+) в U(6+).

Из-за высокой кислотности и наличия нитратов третичные амины не могут быть использованы. В качестве экстрагентов применяют синергетные смеси на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты - Д2ЭГФК (Darex процесс) [4, 7,].

Применение синергетных смесей на основе Д2ЭГФК для прямого извлечения урана из растворов выщелачивания осложняется значительной соэкстракцией железа. Именно этот факт привел зарубежных технологов к переходу от смесей с Д2ЭГФК на третичные амины. В то же время, как показывает практика и большой отечественный опыт работы, при определенном соотношении компонентов в присутствии нитратов применение смесей экстрагентов будет наиболее предпочтительным по сравнению с традиционной зарубежной схемой на основе ТАА.

Наши исследования были направлены на выбор системы экстрагентов, для которой наличие нитратов растворах выщелачивания не окажет депрессирующего действия, но обеспечит высокую эффективность и необходимую селективность извлечения урана

Исследования проводили на растворах, следующего состава, г/дм³: U-1,50÷1,56; Fe³⁺-6,0; H₂SO₄-20,0; NO₃⁻ - 3,0. Методом последовательного насыщения при контактировании органической фазы с водным раствором в делительных воронках определяли насыщение экстрагента ураном после 5-6 контактов при соотношении фаз О:В=1:1. В качестве экстрагентов испытывали следующие системы в керосине:

1. 0,2М ТАА+0,2М дециловый спирт (ДС)
2. 0,15М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,15М ДС
3. 0,05М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,05М ДС
4. 0,075М ТАА+0,075 Д2ЭГФК + 0,075М ДС
5. 0,1М ТАА+0,1 Д2ЭГФК + 0,1М ДС

В зарубежных технологиях концентрация ТАА (Alamine-336) составляет 5-8% в углеводородном разбавителе с эквивалентным количеством изодецилового спирта, что соответствует концентрации 0,15-0,2М. Поэтому результаты по исследуемым системам сравнивали с данными для раствора 0,2М ТАА + 0,2М ДС в керосине. Равновесное распределение урана между водной и органической фазами для исследуемых систем экстрагентов представлено на рис.1.

Из приведенных зависимостей видно, что экстрагент сравнения, 0,2М ТАА + 0,2М ДС, при равновесной концентрации урана в водном растворе 1,2 г/дм³ имеет насыщение 4,5 г/дм³ урана, а при концентрации 1,3 г/дм³ урана насыщение снизилось до 4,0 г/дм³. Замена ¼ части ТАА на Д2ЭГФК (0,05М) снизило насыщение до ~3 г/дм³ урана. Здесь также наблюдается снижение емкости экстрагента за счет накопления нитратов в экстракте. Однако при замене ½ части ТАА на Д2ЭГФК (0,1М) происходит резкое увеличение насыщения - почти до 10 г/дм³ урана при равновесном значении в водном растворе 1,46 г/дм³ урана, что в 2,5 раза выше по сравнению с 0,2М ТАА.

При снижении концентрации экстрагентов до 0,075М ТАА+0,075 Д2ЭГФК + 0,075М ДС насыщение органической фазы также достаточно высокое ~6,8 г/дм³ урана – в 1,7 раза выше, чем у 0,2М ТАА. И только смесь

0,05М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,05М ДС показывает насыщение сравнимое с 0,2М ТАА + 0,2М ДС – 4,8 г/дм³ урана. В то же время экстрагент сравнения имеет наиболее крутой ход кривой распределения, что говорит о возможности осуществления процесса в противоточном режиме с меньшим числом ступеней экстракции.

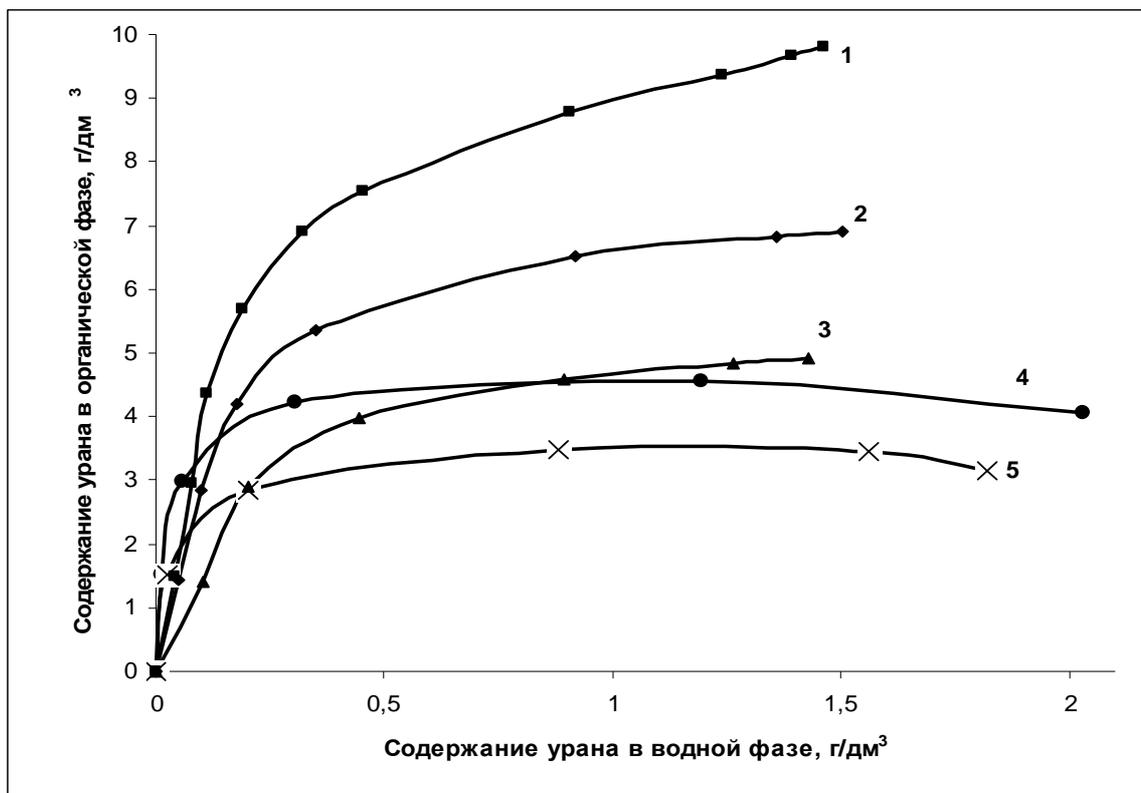


Рис.1. Изотермы экстракции урана из модельных растворов, следующего состава, г/дм³: U-1,50÷1,56; Fe³⁺-6,0; H₂SO₄-20,0; NO₃⁻ - 3,0.

- 1-0,1М ТАА+0,1М Д2ЭГФК+0,1М ДС;
- 2-0,075М ТАА+0,075 Д2ЭГФК + 0,075М ДС;
- 3-0,05М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,05М ДС;
- 4-0,2М ТАА+0,2М ДС;
- 5-0,15М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,15М ДС.

Наличие в водном растворе нитрат-ионов отрицательно влияет на извлечение урана третичными аминами. На рис.2 и рис.3 представлены изотермы экстракции для смесей 0,2М ТАА + 0,2М ДС и 0,15М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,15М ДС соответственно при концентрации NO₃⁻, г/дм³- 3,3; 5,0 и 7,0. Наглядно видно резкое снижение емкости экстрагентов при увеличении концентрации нитратов в растворе. При попытке провести экстракцию при соотношении фаз, обеспечивающем насыщение и концентрацию урана в равновесном водном растворе на уровне исходной, кривые распределения урана имеют загиб в сторону снижения содержания урана в экстрагенте, что особенно наглядно видно при концентрации NO₃⁻ 5 и 7 г/дм³.

По-видимому, это происходит за счет конкурентного комплексообразования азотной кислоты с триалкиламином, вследствие чего уран вытесняется из органической фазы и, соответственно, снижается емкость экстрагента по урану. Подтверждением этому является увеличение

концентрации урана в равновесном водном растворе с $1,56 \text{ г/дм}^3$ (исходное содержание) до $\sim 2 \text{ г/дм}^3$ и выше при снижении содержания в экстрагенте.

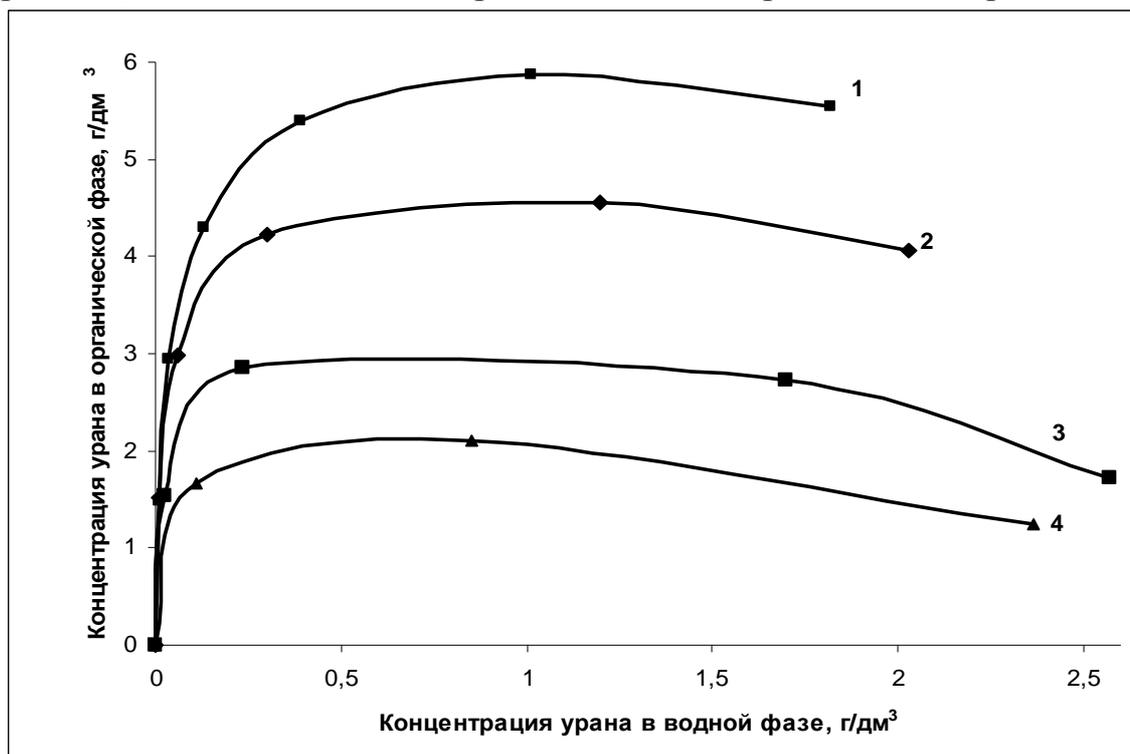


Рис.2. Влияние содержания нитрат-иона на извлечение урана для 0,2МТАА+0,2М ДС.

- 1- без нитрат-иона;
- 2- $C(\text{NO}_3^-)$ - $3,33 \text{ г/дм}^3$;
- 3- $C(\text{NO}_3^-)$ - $5,0 \text{ г/дм}^3$;
- 4- $C(\text{NO}_3^-)$ - $7,0 \text{ г/дм}^3$.

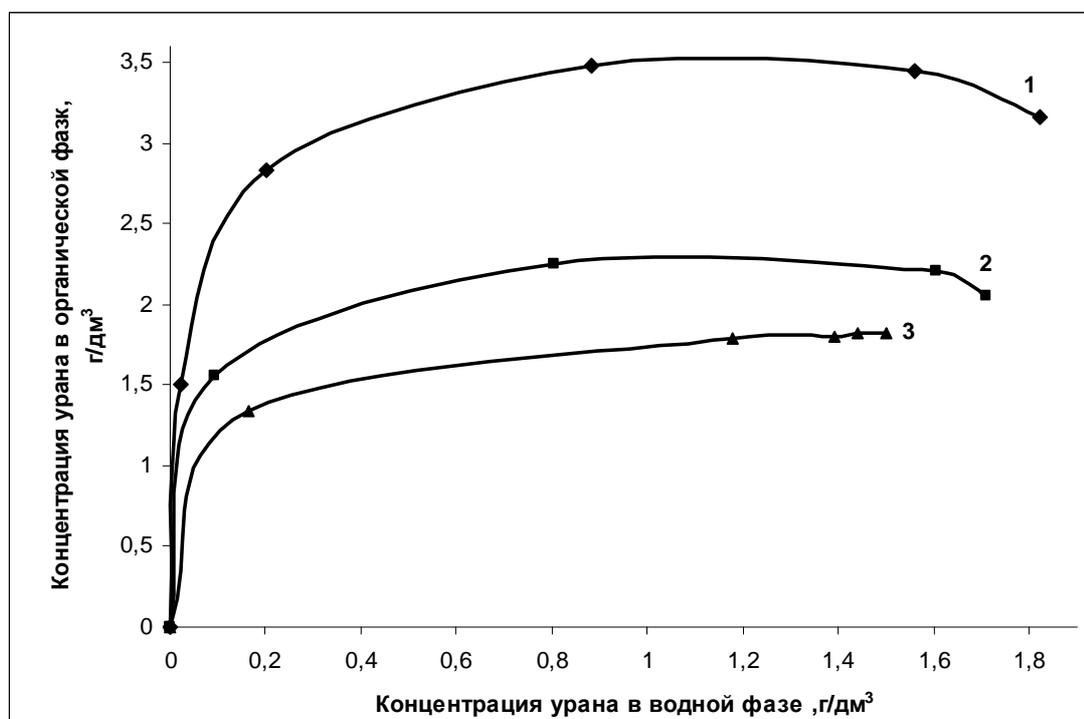


Рис.3. Влияние содержания нитрат - иона на извлечение урана для 0,15М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,15М ДС

- 1- $C(\text{NO}_3^-)$ - $3,33 \text{ г/дм}^3$;
- 2- $C(\text{NO}_3^-)$ - $5,0 \text{ г/дм}^3$;
- 3- $C(\text{NO}_3^-)$ - $7,0 \text{ г/дм}^3$.

Влияние нитратов было прослежено и для других исследуемых систем экстрагентов (рис.4, 5 и 6).

Из представленных зависимостей видно, что эквимольные системы 0,1М ТАА+0,1 Д2ЭГФК + 0,1М ДС, 0,075М ТАА+0,075 Д2ЭГФК + 0,075М ДС и 0,05М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,05М ДС имеют более высокие значения насыщения ураном по сравнению с экстрагентом сравнения: 9-9,5, 7-7,5 и 4,5-4,9 г/дм³ соответственно (в зависимости от концентрации NO₃⁻). Смесь 0,2М ТАА + 0,2М ДС при наличии 5г/дм³ NO₃⁻ имеет насыщение 2-3 г/дм³ урана. По существу, для исследуемых экстрагентов наличие нитратов в растворе мало влияет на изменение емкости по урану: при повышении концентрации нитратов с 3,3 г/дм³ до 7 г/дм³ величина насыщения практически не изменяется, несколько увеличивается крутизна кривой на начальном участке изотермы.

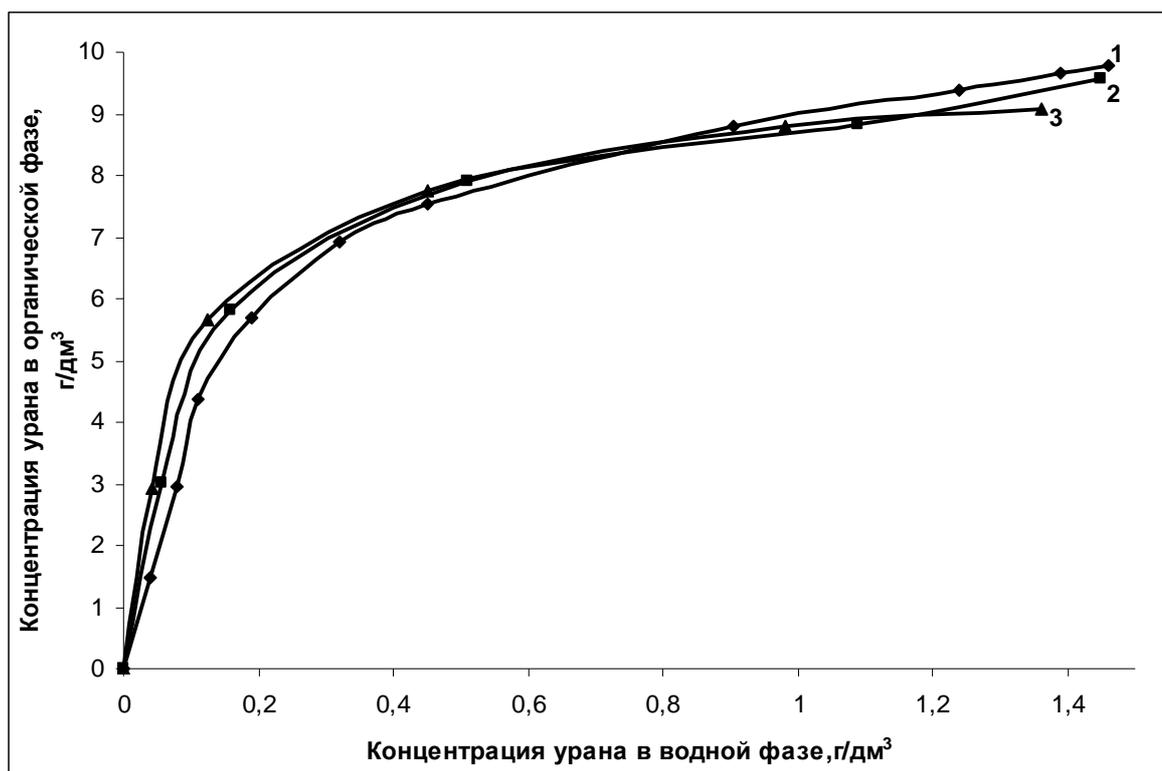


Рис.4. Влияние содержания нитрат - иона на извлечение урана для 0,1М ТАА+0,1 Д2ЭГФК + 0,1М ДС. Водная фаза: уран – 1,56 г/дм³, H₂SO₄-20 г/дм³.

- 1- C(NO₃⁻) - 3,33 г/дм³;
- 2- C(NO₃⁻) - 5,0 г/дм³;
- 3- C(NO₃⁻) - 7,0 г/дм³.

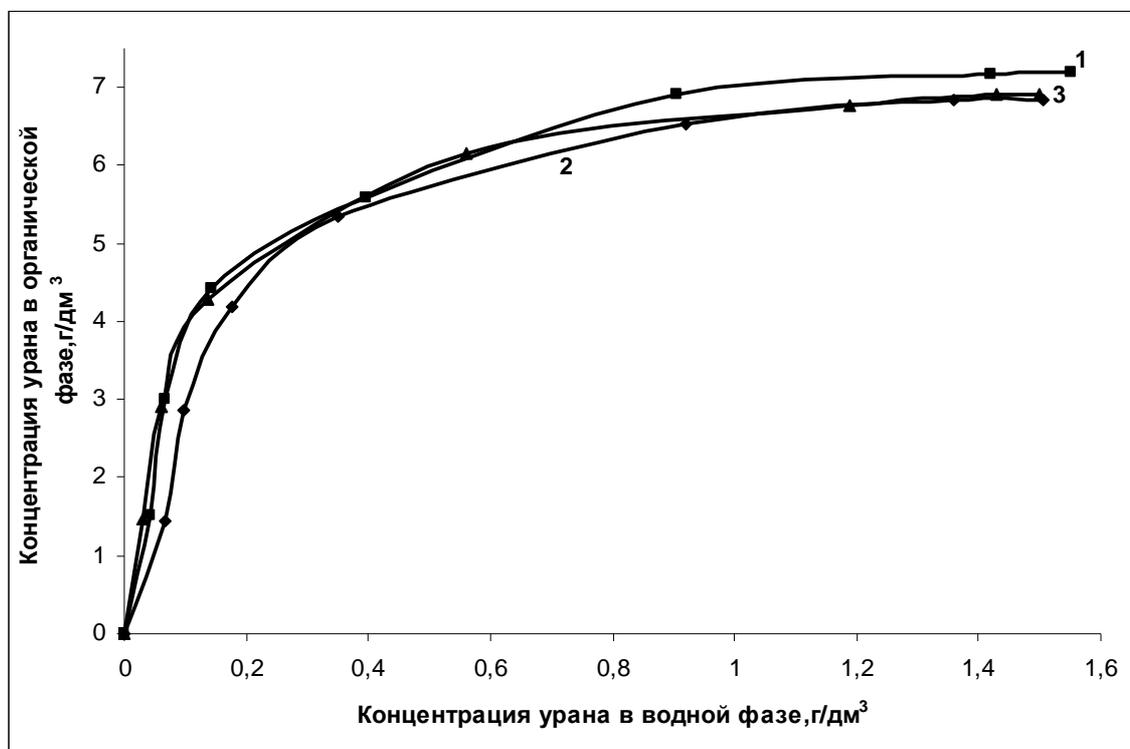


Рис.5. Влияние содержания нитрат - иона на извлечение урана для 0,075М ТАА+0,075 Д2ЭГФК + 0,075М ДС. Водная фаза: уран – 1,56 г/дм³, H₂SO₄-20 г/дм³.
 1- C(NO₃⁻) - 3,33 г/дм³;
 2- C(NO₃⁻) - 5,0 г/дм³;
 3- C(NO₃⁻) - 7,0 г/дм³.

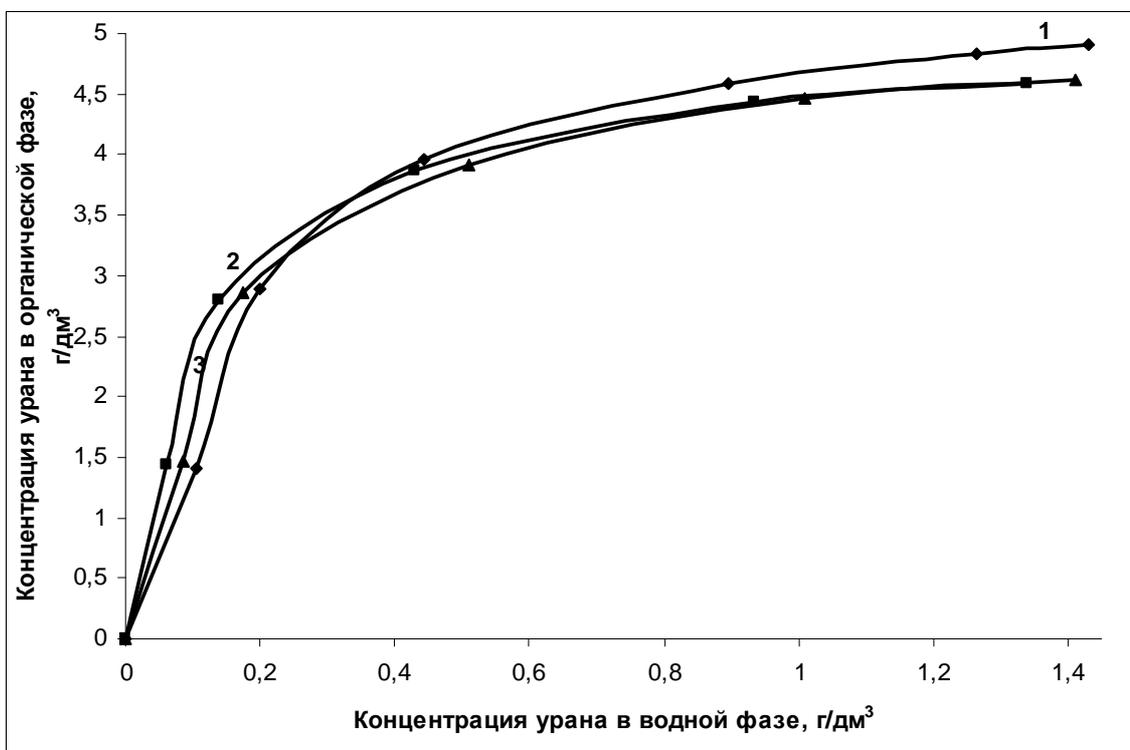


Рис.6. Влияние содержания нитрат - иона на извлечение урана для 0,05М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,05М ДС. Водная фаза: уран – 1,56 г/дм³, H₂SO₄-20 г/дм³.
 1- C(NO₃⁻) - 3,33 г/дм³;
 2- C(NO₃⁻) - 5,0 г/дм³;
 3- C(NO₃⁻) - 7,0 г/дм³.

Этот факт очень важен для практического применения данных экстрагентов в технологии, поскольку, как отмечалось выше, в отечественной практике на стадии выщелачивания применяют азотную кислоту в качестве окислителя урана.

Дециловый спирт добавляли в экстракционную смесь для улучшения разделения водной и органической фаз. В поисковых опытах было замечено, что расслаивание в системе Д2ЭГФК+ТАА при добавлении децилового спирта происходит быстрее, чем без него, при этом насыщение ураном смеси экстрагентов оставалось на том же уровне.

В следующей серии экспериментов сравнивали показатели извлечения урана при замене децилового спирта на ТБФ. На рис.7. представлены кривые распределения урана для смесей 0,075М ТАА+0,075М Д2ЭГФК + 0,075М ДС; 0,05М ТАА+0,05 Д2ЭГФК + 0,05М ДС в сравнении со смесями 0,075М ТАА+0,075 Д2ЭГФК + 0,075М ТБФ; 0,05М ТАА+0,05М Д2ЭГФК + 0,05М ТБФ. Видно, что замена ДС на ТБФ положительно влияет на эффективность извлечения урана. Для системы с концентрацией компонентов 0,075М при замене ДС на ТБФ насыщение ураном повышается с 7,2 г/дм³ до 7,9 г/дм³, и для системы с концентрацией компонентов 0,05М - с 4,6 г/дм³ до 5,2 г/дм³, что составляет увеличение на ~10%. Кроме того, положительным фактором для систем с ТБФ является более крутой ход кривых распределения урана.

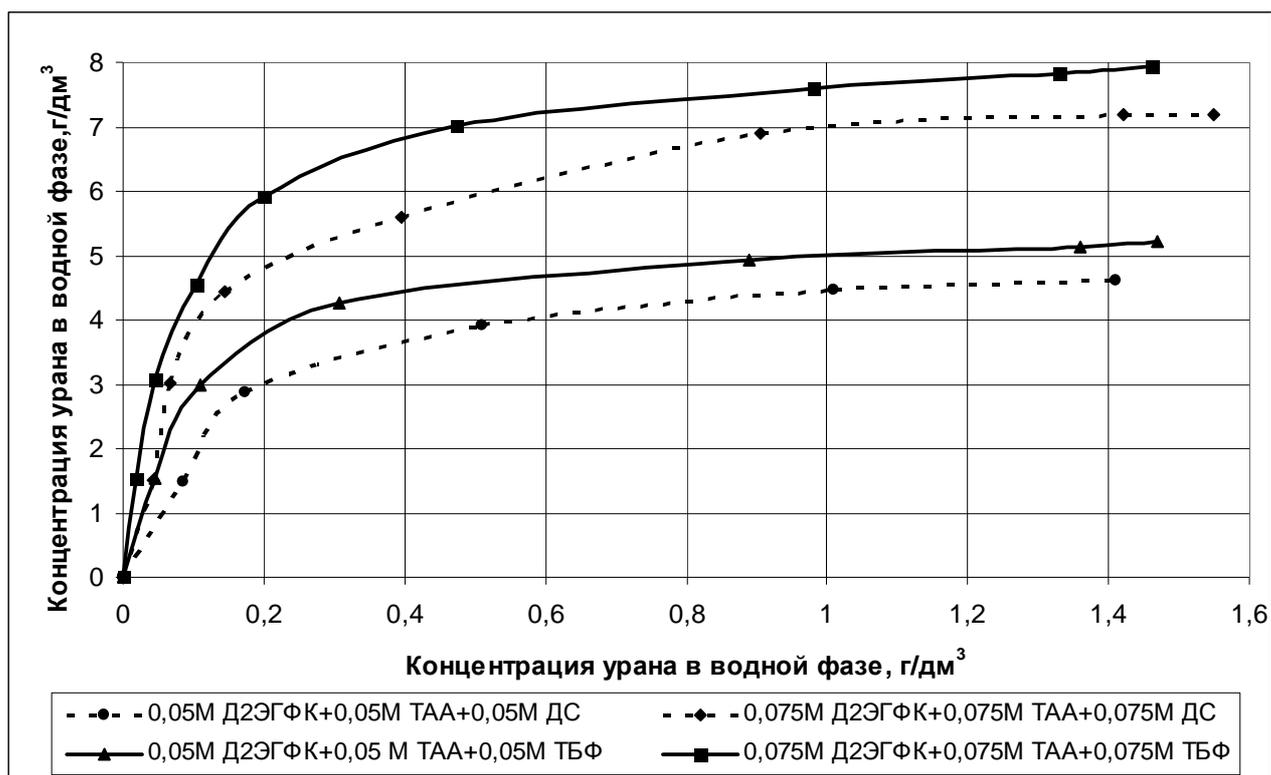


Рис.7. Равновесное распределение урана между водной и органической фазами.

При выборе экстрагента помимо кислотности раствора, концентрации урана и нитрат-ионов необходимо учитывать возможность селективного извлечения урана по отношению к железу. В фильтраатах выщелачивания урановой руды содержание железа обычно составляет 3-7 г/дм³. Количество соизвлеченного с ураном железа зависит от степени насыщения экстрагентов ураном. На первых стадиях экстракции железо в заметных количествах

переходит в органическую фазу. По мере насыщения происходит вытеснение железа из экстракта даже для всех систем. Поведение железа наблюдали по данным равновесного распределения между фазами по стадиям экстракции (табл.1) при совместном присутствии урана и железа в исходном растворе, состава, г/дм³: U-1,5; Fe³⁺-6,0; H₂SO₄-20,0; NO₃⁻ -5. Экстрагенты 0,15М Д2ЭГФК + 0,075М ТБФ + 0,075М ТАА и 0,1М Д2ЭГФК + 0,05М ТБФ + 0,05М ТАА, где молярное соотношение Д2ЭГФК к ТАА и к ТБФ составляет 2, выбраны для сравнения, поскольку системы подобного состава применяют в технологии урана для переработки десорбционных растворов. Данные по содержанию урана и железа в насыщенных экстрагентах приведены в табл. 2.

Анализ приведенных в таблицах данных показывает, что в присутствии 5 г/дм³ нитрат-иона рассматриваемые тройные смеси в эквимолярных соотношениях экстрагентов не только имеют преимущество перед системой ТАА – дециловый спирт по степени насыщения ураном, но и с большим запасом обеспечивают необходимое соотношение уран/железо для последующего получения концентрата урана необходимого состава. Необходимая селективность извлечения достигается ведением процесса в условиях максимального насыщения экстрагентов ураном для вытеснения железа из фазы экстрагента. Что касается смеси 0,15М Д2ЭГФК+0,075М ТАА+0,075М ТБФ, то полученные данные наглядно показывают сложность осуществления глубокого вытеснения железа из экстрагента. Для получения приемлемых концентраций железа необходим многостадийный процесс при высоком соотношении фаз, что в промышленных условиях осуществить достаточно трудно.

Таблица 1. Концентрация Fe³⁺ в экстрагенте по стадиям экстракции урана, мг/дм³.

Вод. фаза, г/дм³: U-1,5; Fe³⁺-6,0; H₂SO₄-20,0; NO₃⁻ -5.

№ стадии	1	2	3	4	5	6	7
0,2М ТАА + 0,2М ДС	5,0	1,7	1,0	<0,01	<0,01		
0,15М ТАА + 0,05М Д2ЭГФК + 0,15М ДС	16,76	0,27	<0,015	<0,015	<0,015		
0,1М ТАА+ 0,1М Д2ЭГФК + 0,1М ДС	22,40	19,97	6,99	2,41	1,95		
0,05М ТАА + 0,05 М Д2ЭГФК + 0,05М ДС	7,3	5,16	1,5	1,34	1,04		
0,15М Д2ЭГФК + 0,075М ТАА + 0,075М ТБФ^(ж)	114,0	176,8	254,6	240,0	159,2	73,87	43,4
0,1М Д2ЭГФК + 0,05М ТАА + 0,05М ТБФ^(ж)	127,3	162,4	146,0	55,3	16,3	4,8	

(ж) – на каждой стадии O:B=1:2

Таблица 2. Содержание Fe^{3+} в насыщенных ураном экстрагентах при равновесном содержании урана в водном растворе 1,2 г/дм³ урана
Вод. фаза, г/дм³: U-1,5; Fe^{3+} -6,0; H_2SO_4 -20,0; NO_3^- -5.

№п/п	Экстрагент	U, г/дм ³	Fe^{3+} , мг/дм ³
1.	0,2М ТАА+0,2М ДС	4,5	<0,01
2.	0,15М ТАА+0,05М Д2ЭГФК + 0,15М ДС	3,5	<0,015
3.	0,05М ТАА+0,05М Д2ЭГФК + 0,05М ДС	4,8	1,04
4.	0,05М ТАА+0,05М Д2ЭГФК + 0,05М ТБФ	5,1	1,3
5.	0,075М ТАА+0,075М Д2ЭГФК + 0,075М ДС	6,8	1,8
6.	0,075М ТАА+0,075М Д2ЭГФК + 0,075М ТБФ	7,8	1,9
7.	0,1М ТАА+0,1М Д2ЭГФК + 0,1М ДС	9,3	1,95
8.	0,15М Д2ЭГФК + 0,075М ТБФ + 0,075М ТАА	17,5	43,4
9.	0,1М Д2ЭГФК + 0,05М ТБФ + 0,05М ТАА	11,5	16,3

Таким образом, результаты исследований показали, что смеси экстрагентов ТАА, Д2ЭГФК, ТБФ в эквимольном соотношении (0,075÷0,1М ТАА+0,075÷0,1М Д2ЭГФК + 0,075÷0,1М ТБФ) могут быть предложены в качестве альтернативы третичному амину для извлечения урана из осветленных растворов сернокислотного выщелачивания, содержащих нитрат-ионы.

Список литературы:

- 1. Громов Б.В.** // Введение в технологию урана. - М.: МХТИ им. Менделеева, 1972. с.123-125.
- 2. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н.** // Технология урана. - М.: ГосАтомиздат, 1961. с.179-216.
- 3.** Атомная промышленность зарубежных стран. Под редакцией Круглова А.К., Смирнова Ю.В. // М.: ГосАтомиздат, 1980. - с.118-121.
- 4. Шаталов В.В., Никонов В.И., Акимова И.Д., Кузнецов В.А.** // Экстракционные процессы в технологии получения природного урана. 13 Российская конференция по экстракции. Тезисы докладов, ч. 1. Москва, 2004г. с 32-33.
- 5.** Uranium 2000, The International Symposium on the Process Metallurgy of Uranium, 9-15.09.2000, Saskaton, Saskatchewan, Canada, P.95-106.
- 6. Патент RU 2239668 C2, C22B60/02, 3/08, 3/26.** Способ переработки урановых руд / Литвиненко В.Г., Горбунов В.А., Шелудченко В.Г. и др. заявл. 27.05. 2002; опубл. 20.04.2004.

7. Патент RU 2205885C2, C22B60/02, 3/12. Способ извлечения урана из руд / Ларин В.К., Литвиненко В.Г., Шелудченко В.Г. и др., заявл. 07.08. 2000; опубл. 10.06.2003.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРГИНИНА В ГИДРОФИЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

Пахомова О.А.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹Государственный университет инженерных технологий,
394036 Воронеж, пр. Революции, 19

²Военный авиационный инженерный университет,
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54А

EXTRACTION-ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ARGYNIN IN CONCENTRATES BASED ON HYDROPHILIC SOLVENTS

O. A. Pakhomova¹, N. Ya. Mokshina², Ya.I. Korenman¹

¹Voronezh state university of engineering technologies

394036 Voronezh, 19, pr. Revolutisii

²Air force engineering university

394064 Voronezh, 54 A, Staryh Bolsheviks str.

Extraction of argynin by hydrophilic solvents (butylic alcohol, acetone, etylacetate) with the presence of salting-out agent was studied, some regularities of process was determined. Effective systems for extraction of amino acids out of aqueous solutions were proposed.

Изучена экстракция аргинина гидрофильными растворителями из водно-солевых растворов. Разработаны способы определения аминокислоты без предварительного разделения, включающие экстракционное концентрирование, потенциометрический или кондуктометрический анализ концентрата.

ВВЕДЕНИЕ

Аргинин – незаменимая аминокислота, физиологическое действие которой направлено на регулирование синтеза соматотропного гормона. Недостаток аргинина в организме человека приводит к нарушению процессов регенерации тканей, обмена веществ. В настоящее время можно получать незаменимые и заменимые аминокислоты в виде биологически активных пищевых добавок, которые могут содержать одну или несколько аминокислот.

Ферментационный синтез – наиболее распространенный способ промышленного получения аргинина, имеет следующие преимущества по сравнению с широко применяемыми микробиологическими способами:

– высокая концентрация веществ в перерабатываемых смесях значительно уменьшает габариты используемого оборудования, упрощают процессы выделения и очистки полупродуктов и целевых компонентов;

– отсутствует опасность заражения технологической линии посторонними микроорганизмами и, следовательно, нет необходимости соблюдать стерильные условия синтеза, хотя требования к чистоте исходного сырья и технологических линий при работе с ферментами остаются весьма высокими [1].

Вместе с тем, имеются проблемы, относящиеся в первую очередь к контролю качества препаратов на основе аргинина на каждой стадии их производства. В этой связи актуальной биотехнологической и аналитической

задачей остается разработка надежных и легкоосуществимых способов определения аргинина в водных средах.

Решение задачи возможно с применением экстракции гидрофильными растворителями. Сведения о количественных характеристиках межфазного распределения физиологически активных веществ необходимы для обоснования условий их извлечения, концентрирования, разделения и селективного определения, в частности, при разработке процессов кристаллизации и непрерывной ферментации [2,3].

В последнее время для извлечения органических соединений разных классов из водных сред все большее применение находят частично или полностью смешивающиеся с водой растворители, например, низшие гомологи спиртов и эфиров [4,5]. Помимо непосредственной экстрагирующей активности они отличаются тем, что в соответствующих концентратах возможно определение распределяемых веществ с применением косвенных физико-химических, например, электрохимических методов.

Инструментально-титриметрические определения исключают стадию рекстракции, позволяют селективно определять гомологи и изомеры, прогнозировать количественные характеристики межфазного распределения органических соединений. Такие растворители образуют самостоятельную фазу при введении в систему больших количеств нейтральных солей [6]. В качестве экстрагентов для извлечения аргинина из водных сред нами изучены бутиловый спирт, ацетон и этилацетат, а также их бинарные и трехкомпонентные смеси. Гидрофильные экстрагенты характеризуются частичной или полной растворимостью в воде и меньшей токсичностью, чем гидрофобные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водный раствор (30 см^3) аргинина с исходной концентрацией $0,01 - 0,05 \text{ мг/см}^3$, готовили из препарата квалификации х.ч. Гидрофильные экстрагенты (бутиловый спирт, ацетон и этилацетат) дважды дистиллировали, идентифицировали по показателям преломления.

Для получения сопоставимых коэффициентов распределения аминокислоту экстрагировали в идентичных условиях: температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$, pH водного раствора ~ 5 . Обязательным условием применения гидрофильных растворителей в качестве экстрагентов из водных растворов является введение в водную фазу электролита, снижающего растворимость распределяемого соединения в воде в результате гидратации. Установлено, что сульфат лития – наиболее эффективный и практически нерастворимый в применяемых экстрагентах высаливатель [7]. Приготовленный раствор аргинина насыщали высаливателем до концентрации соли 20 мас. \% .

К водно-солевому раствору аргинина добавляли 3 см^3 гидрофильного растворителя (бутиловый спирт, ацетон и этилацетат, их бинарные или тройные смеси) и экстрагировали на вибросмесителе. Время установления межфазного равновесия зависит от соотношения объемов водного раствора и экстрагента (r). Увеличение r снижает скорость распределения вещества между фазами и замедляет установление межфазного равновесия. При $r = 10$ оно достигается в течение $5 - 10$ - минутной экстракции. После расслаивания системы ($1-2$ мин) экстракт отделяли, переносили в ячейку для титрования и определяли

содержание аргинина в равновесной органической фазе методами кондуктометрического или потенциометрического титрования концентрата.

Кондуктометрические измерения проводили в стандартной ячейке с платиновыми электродами. Постоянную ячейки находили с применением раствора хлорида калия по известной методике [8].

Потенциометрическое титрование экстрактов осуществляли на высокоомном потенциометре по кислотно-основному механизму с применением цепи с переносом заряда:



где СЭ – стеклянный электрод; АК – аминокислота, AgCl / KCl – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl в этиловом спирте.

В качестве титранта применяли этанольный раствор гидроксида калия, обеспечивающий максимальный скачок на кривой потенциометрического и кондуктометрического титрования, а также надежность индикации точки стехиометричности. Аминокислоту титровали в среде бутилового спирта диэтиламинол, а также этанольными растворами гидроксидов калия и тетраметиламмония.

Оптимальный скачок на кривой титрования и минимальная погрешность определения получены при титровании раствором КОН в безводном этиловом спирте. При титровании этанольным раствором гидроксида тетраметиламмония образуются ионы, подвижность которых близка к подвижности протона аминокислоты, поэтому по соответствующей кривой кондуктометрического титрования невозможно надежно зафиксировать точку стехиометричности. Такие же затруднения характерны для титрования диэтиламинол. Кроме того, вследствие летучести диэтиламина необходим постоянный контроль концентрации титранта.

По результатам титрования раащитывали коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R, %) аргинина по уравнениям:

$$D = m_0 / m, \\ R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 \%,$$

где m_0 и m – массы аргинина в водном растворе до и после экстракции, c_0 и c – концентрации аргинина в растворе до и после экстракции, моль/дм³; V – объем раствора анализируемой аминокислоты, см³. Метрологические характеристики метода приведены в табл. 1.

Таблица 1. Определение аргинина в экстрактах. Метрологические характеристики метода.

Определяемые концентрации, мг/см ³	Коэффициент корреляции	Относительное стандартное отклонение S_r
0,01 – 0,1	0,9969	0,08
0,05 – 0,5	0,9978	0,011

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена аргинина бутиловым спиртом, ацетоном и этилацетатом, а также их бинарными и трехкомпонентными смесями. Установлено, что коэффициенты распределения в системах аминокислота – гидрофильный растворитель и аминокислота – бинарная смесь экстрагентов существенно не различаются, поэтому в табл. 2 приведены экстракционные характеристики систем только с двух- и трехкомпонентными смесями гидрофильных растворителей.

Эффективность экстракции аргинина смесью бутиловый спирт – ацетон – этилацетат (табл. 2) значительно возрастает по сравнению с экстракцией индивидуальными растворителями и их бинарными смесями (синергетический эффект). Зависимость коэффициентов распределения вещества от состава смеси (изотерма экстракции) описывается кривой с выпуклостью, обращенной от оси абсцисс (рис.1). Это объясняется взаимодействием компонентов смеси друг с другом за счет водородных связей с образованием молекулярных комплексов. Характер изотерм экстракции позволяет сделать вывод о влиянии содержания воды в экстрактах на полноту извлечения аргинина. При относительно невысоком содержании воды синергизм отсутствует, увеличение содержания ацетона повышает содержание воды в экстракте, синергетический эффект возрастает.

Таблица 2. Состав смеси гидрофильных растворителей для экстракции аргинина из водно-солевого раствора

Смесь растворителей, мол. доли			Аргинин	
бутиловый спирт	ацетон	этилацетат	D	R, %
0,3	0,7	–	64	86,4
0,4	–	0,6	89	89,9
0,5	0,5	–	200	94,2
0,6	–	0,4	204	95,3
–	0,5	0,5	315	96,9
0,4	0,3	0,3	790	98,7
0,2	0,5	0,3	830	98,8
0,6	0,2	0,2	750	98,6

Особенность механизма экстракции аминокислот с различными протонодонорными и протоноакцепторными функциональными группами определяется их природой и взаимным расположением [9]. Можно предположить, что аргинин экстрагируется гидрофильными растворителями из водно-солевых растворов преимущественно по сольватному механизму за счет образования межмолекулярных водородных связей. Добавление к активному растворителю (ацетон) этилацетата и изопропилового спирта апротонный растворитель (эфир) способствует ослаблению таких связей [5]. Это усиливает

сольватацию аминокислоты бутиловым спиртом и этилацетатом, способствует повышению коэффициентов распределения и достижению практически полного (~ 98%-ного) извлечения аргинина при однократной экстракции.

D

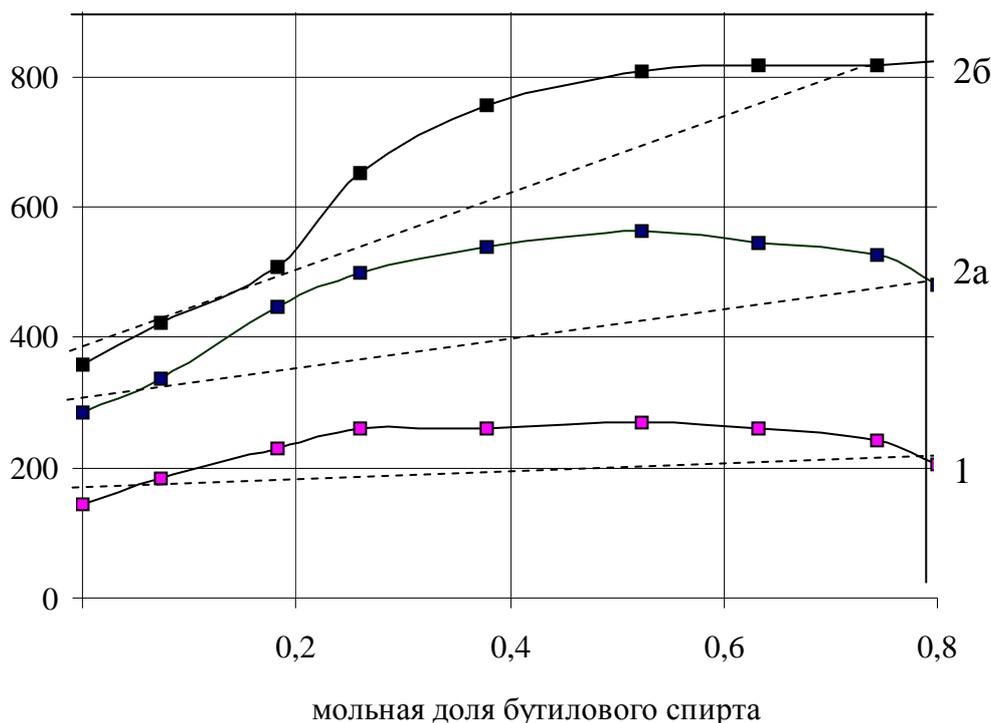


Рис.1. Изотермы экстракции аргинина смесями бутиловый спирт – ацетон (1) и изопропиловый спирт – этилацетат – ацетон (2) при различном содержании этилацетата (мол. доли): 0,3 (2a) и 0,2 (2б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова К.А., Котова И.Б., Додзин М.Е.* // Антибиотики и химиотерапия. 1999. № 8. 23 с.
2. *Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л.* Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2001. 300 с.
3. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. Абросимова В.К. М.: Наука, 2001. 403 с.
4. *Коренман Я. И., Нифталиев С. И.* Экстракция хлорфенолов гидрофильными растворителями // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 8. С. 1763 – 1766.
5. *Нифталиев С.И.* Экстракция ароматических кислот гидрофильными растворителями – моделирование, закономерности межфазного распределения, прогнозирование и применение в анализе. Автореф. дис. ...докт. хим. наук. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2004. 48 с.
6. *Мокишина Н.Я., Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Крестникова Ю.В.* Экстракция тирозина и фенилаланина гидрофильными растворителями // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1193 – 1196.
7. *Мокишина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А.* Экстракция некоторых алифатических аминокислот в водных растворах с применением смеси

- гидрофильных растворителей // Химическая технология. 2005. № 5. С. 44 – 46.
8. *Кери Ф.* Углубленный курс органической химии. Кн.1. Структура и механизмы. М.: Химия, 1981. 520 с.
 9. *Мокина Н.Я., Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Орос Г.Ю.* Экстракционно-сорбционное извлечение глутаминовой кислоты из микробиологических сред // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 12. С. 2748 – 2757.

ОТРАБОТКА УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФТАЛАТА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Кислицина А.В., Пшеничникова Е.О.,
Пермякова Т.С.

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий
управления рисками здоровью населения»,
614045, ул.Орджоникидзе, 82, г. Пермь

THE IDENTIFICATION OF OPTIMAL CONDITIONS OF SAMPLE PREPARATION FOR THE DETERMINATION OF DI-(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE IN BIOLOGICAL SAMPLES

Ulanova T.S., Karnazhitskaya T.D., Pshenichnikova E.O., Kislitsina A.V.,
Permyakova T.S.

Federal State Budget Institution "Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies", Perm

The study investigated the efficiency of bis(2-ethylhexyl) phthalate determination in human urine samples by solid phase extraction using Oasis HLB cartridges and various techniques for the preparation of the cartridges containing samples.

The findings indicate that the maximum degree of bis(2-ethylhexyl) phthalate extraction from urine can be achieved using the mixture of acetonitrile / water = 30 / 70 for the preparation of the cartridges containing samples before the elution with acetonitrile. The degree of extraction was up to 94.9%.

Резюме: Рассмотрены вопросы количественного определения ди-(2-этилгексил)фталата в биосредах человека (моча) с использованием твердофазной экстракции для задач медико-биологического мониторинга и диагностики экообусловленных изменений и состояния здоровья.

Источником выбросов ди-(2-этилгексил)фталата (2-ДЭГФ) в окружающую среду являются предприятия химической промышленности, занимающиеся производством ди-(2-этилгексил)фталата или использующие его в качестве пластификаторов в производстве полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения, преимущественно на основе поливинилхлорида и полистирола, а также синтетических и натуральных каучуков [1].

Литературные данные о токсичности и характере биологического действия ди-(2-этилгексил)фталата показывают, что 2-ДЭГФ способен вмешиваться в процесс гормонального регулирования. Установлено, что фталаты, особенно ди-(2-этилгексил)фталат, оказывают негативное влияние на развитие репродуктивной системы мальчиков. По данным МАИР ди-(2-этилгексил)фталат оказывает канцерогенное действие [1].

Для оценки риска неблагоприятного воздействия 2-ДЭГФ на здоровье населения необходимо располагать современным химико-аналитическим обеспечением контроля изучаемого соединения в биологических средах человека [2, 3, 4]. Наиболее оптимальным методом определения 2-ДЭГФ в настоящее время является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [5].

Идентификация и количественное определение 2-ДЭГФ проведены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе

Agilent 1200 на обращенно-фазной колонке 2,1x150 мм, заполненной сорбентом Eclipse XDB-C₁₈ в следующих условиях анализа: УФ-детектор, длина волны 198 нм, подвижная фаза - смесь ацетонитрил/вода (15/85% v/v). Время удерживания 2-ДЭГФ составило 5,5 мин, скорость подачи элюента 1 см³/мин.

Разработка методов химических соединений в биосредах связана с отработкой специальных приемов пробоподготовки, позволяющих повысить чувствительность и произвести эффективное выделение определяемого соединения [3]. Приемы пробоподготовки биоматериала, как правило, основаны на различных способах концентрирования анализируемых соединений. Наиболее широко используемым приемом извлечения анализируемых веществ из биологических сред является экстракция [3]. Публикации последних лет указывают на перспективность метода твердофазной экстракции (ТФЭ) при определении химических соединений в воде, биологических средах и пищевых продуктах. Выделение, концентрирование и очистка, объединенные в методе ТФЭ, позволяют существенно снизить время исследования, ошибки при количественном определении микроколичеств аналитов в пробах, уменьшить количество используемых растворителей [6].

На основе экспериментальных данных изучена эффективность извлечения ди-(2-этилгексил)фталата из мочи методами жидкостной и твердофазной экстракции.

Для определения степени экстракции вносили в биопробу известное количество 2-ДЭГФ и извлекали, используя различные варианты экстракции. В качестве экстрагентов для жидкостной экстракции использовали гексан, хлористый метилен, бутилацетат. Твердофазную экстракцию проводили на картриджах Oasis HLB, в качестве элюирующего агента использовали ацетонитрил. Степень экстракции рассчитывали по соотношению хроматографических пиков, полученных до и после экстракции аналита. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Степень экстракции ди-(2-этилгексил)фталата из мочи методами жидкостной и твердофазной экстракции

№	Экстрагент	Задано, мкг	Найдено, мкг	Степень экстракции, %
Жидкостная экстракция				
1	Гексан	0,172	0,0430	24,9
2	Хлористый метилен	0,172	0,0008	0,48
3	Бутилацетат	0,172	0,0380	22,0
Твердофазная экстракция				
4	Ацетонитрил	0,172	0,121	70,3

Из табличных данных следует, что максимальная степень извлечения 2-ДЭГФ достигнута при использовании метода твердофазной экстракции – 70,3 %. Дальнейшие исследования направлены на оптимизацию условий проведения твердофазной экстракции с целью повышения степени извлечения аналита из образцов мочи.

Важным моментом в процедуре ТФЭ является определение параметров «проскока» аналита при нанесении на сорбент и предварительной обработке сорбента, проводимой с целью удаления из пробы слабо удерживаемых компонентов и подготовки вещества к элюированию. По результатам хроматографического анализа смывов изучено поведение 2-ДЭГФ в различных вариантах предварительной обработки сорбента Oasis HLB с нанесенной на него пробой и элюирования.

Твердофазную экстракцию 2-ДЭГФ из мочи с использованием сорбента Oasis HLB проводили по схемам:

Схема I: смачивали картридж с сорбентом Oasis HLB 1 см³ ацетонитрила; -> пропускали 1,0 см³ бидистиллированной воды; -> пропускали 5 см³ стандартного раствора ди-(2-этилгексил)фталата в моче; -> промывали картридж 1,0 см³ 5%-го раствора ацетонитрила в воде; -> элюировали 2-ДЭГФ с сорбента 1,0 см³ ацетонитрила; -> анализировали элюат методом ВЭЖХ.

Схема II: смачивали картридж с сорбентом Oasis HLB 1 мл ацетонитрила; пропускали 1,0 см³ бидистиллированной воды; -> пропускали 5 см³ стандартного раствора ди-(2-этилгексил)фталата в моче; -> промывали картридж 1,0 см³ 10%-го раствора ацетонитрила в воде; -> элюировали 2-ДЭГФ с сорбента 1,0 см³ ацетонитрила; -> анализировали элюат методом ВЭЖХ.

Схема III: смачивали картридж с сорбентом Oasis HLB 1 см³ ацетонитрила; пропускали 1,0 см³ бидистиллированной воды; -> пропускали 5 см³ стандартного раствора ди-(2-этилгексил)фталата в моче; -> промывали картридж 1,0 см³ 20%-го раствора ацетонитрила в воде; -> элюировали 2-ДЭГФ с сорбента 1,0 см³ ацетонитрила; -> анализировали элюат методом ВЭЖХ.

Схема IV: смачивали картридж с сорбентом Oasis HLB 1 см³ ацетонитрила; пропускали 1,0 см³ бидистиллированной воды; -> пропускали 5 см³ стандартного раствора ди-(2-этилгексил)фталата в моче; -> промывали картридж 1,0 см³ 30%-го раствора ацетонитрила в воде; -> элюировали 2-ДЭГФ с сорбента 1,0 см³ ацетонитрила; -> анализировали элюат методом ВЭЖХ.

Схема V: смачивали картридж с сорбентом Oasis HLB 1 см³ ацетонитрила; пропускали 1,0 см³ бидистиллированной воды; -> пропускали 5 см³ стандартного раствора ди-(2-этилгексил)фталата в моче; -> промывали картридж 1,0 см³ 40%-го раствора ацетонитрила в воде; -> элюировали 2-ДЭГФ с сорбента 1,0 см³ ацетонитрила; -> анализировали элюат методом ВЭЖХ.

Результаты исследований показали, что «проскок» появляется при обработке сорбента 1 см³ смеси ацетонитрил:вода в соотношении 30:70, величина «проскока» составляет 0,67 % от заданного количества аналита (табл. 2). При использовании смеси с большей элюирующей силой (табл. 2, № 5) для предварительной обработки пробы (ацетонитрил:вода=40:60) величина «проскока» увеличивается до 36,94 %.

Данные таблицы демонстрируют, что максимальная степень экстракции 2-ДЭГФ из мочи при наличии «допустимого проскока» (менее 1 %) достигнута при использовании 1 см³ смеси ацетонитрил:вода=30:70 – 94,9 % (схема IV).

Таким образом, подобраны оптимальные условия подготовки биологических проб (моча) к анализу методом твердофазной экстракции, которые будут использованы в дальнейших исследованиях по разработке метода определения ди-(2-этилгексил)фталата в моче.

Таблица 2. Степень экстракции ди-(2-этилгексил)фталата из мочи методом ТФЭ в различных условиях элюирования

№	Условия предварительного элюирования	Проскок, %	Задано, мкг	Найдено, мкг	Степень экстракции, %
1	1 см ³ смеси Ацн*:вода= 5:95	-	0,172	0,121	70,3
2	1 см ³ смеси Ацн:вода= 10:90	-	0,0344	0,0257	74,7
3	1 см ³ смеси Ацн:вода= 20:80	-	0,172	0,145	84,35
4	1 см ³ смеси Ацн:вода= 30:70	0,67	0,172	0,164	94,9
5	1 см ³ смеси Ацн:вода= 40:60	36,9	0,172	0,107	62,0

Список литературы

1. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей, //Москва: издательство «Бином. Лаборатория знаний», 2004.-323с.
2. Рахманин Ю.А. Современные проблемы экологии человека и гигиены окружающей среды в обеспечении санитарно-эпидемиологического благополучия населения России.// Здоровоохранение Российской федерации. 2008г., №1, с.12-13.
3. Уланова Т.С. Научно-методические основы химико-аналитического обеспечения гигиенических и медико-биологических исследований в экологии человека: автореф. дисс. ...д-ра биол. наук / Т.С.Уланова.- М., 2006 г.- 407с.
4. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с. (Руководство Р.2.1.10.1920-04).
5. Барам Г.И., Азарова И.Н., Горшков А.Г., Верещагин А.Л., Ланг Б., Кирюхина Е.Д. Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке.// Журнал аналитической химии. 2000г., Т.55, №8, с.834-839.
6. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и очистка. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004г., Т.4, №1, с.5-28.

КОМБИНИРОВАНИЕ МЕТОДОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ И ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ, НИКЕЛЕ И ТИТАНЕ

Руднев В.С., Медков М.А., Яровая Т.П., Стеблевская Н.И., Недозоров П.М., Белобелецкая М.В.

*Учреждение российской академии наук Институт химии ДВО РАН
пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия*

THE COMBINATION OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION WITH EXTRACTION PYROLYSIS TO PRODUCE OXIDE LAYERS ON STEEL, NICKEL AND TITANIUM

Rudnev V.S., Medkov M.A., Yarovaya T.P., Steblevskaya N.I., Nedozorov P.M., Belobeletskaia M.V.

Institute of Chemistry FEB RAS, 159, Prosp. 100-letya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia

It has been shown, that the combination of a plasma electrolytic oxidation technique with an extraction pyrolysis method has prospects to form oxide coatings of complex composition on valve and non-valve metals.

Показана перспективность комбинирования методов для формирования на поверхности металлов не вентильной и вентильной групп оксидных покрытий сложного химического состава

Одним из современных методов формирования на металлах и сплавах функциональных оксидных слоев является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) - анодное или биполярное анодно-катодное окисление поверхности металлов и сплавов в водных электролитах при напряжениях искровых или дуговых электрических разрядов [1,2]. Подход применяют для формирования износо- и коррозионностойких оксидных слоев на изделиях из алюминия, титана, магния и их сплавов. То есть, на металлах и сплавах вентильной группы, на поверхности которых в начальные моменты до искрового (традиционного) анодирования образуется барьерная оксидная пленка, обладающая высоким электрическим сопротивлением в условиях анодной поляризации и приводящая к развитию искровых пробоев на электродах при повышении напряжения.

С момента начала систематических исследований в области ПЭО разрабатываются подходы применения этого метода для формирования функциональных оксидных слоев на металлах и сплавах, не относящихся к вентильным, таких как железо, сталь, чугун, никель, свинец, цинк, медь и другие, на поверхности которых при анодной поляризации не образуется обладающих вентильным (диодным) действием пассивных оксидных слоев [3-19].

Развитые или обсуждаемые в литературе подходы к формированию на металлах и сплавах невентильной группы покрытий методом ПЭО условно можно разделить на три группы. (1) - предварительное нанесение на поверхность слоя вентильного металла, обычно алюминия или его сплавов, определенной толщины с последующей его переработкой в оксидное покрытие

ПЭО. Слой алюминия наносят, например, электродуговой металлизацией [9,10], в ваннах алюминирования [12]. (2) - пропускание через электрод токов значительной величины, которые приводят к обильному газовыделению в приэлектродной области, разогреву металла, вскипанию на его поверхности электролита и образованию вокруг электрода парогазовой прослойки и ее электрическим пробоям [3-5,7,11,13,17]. В этом случае обрабатываемый вентильный металл может быть поляризован и катодно [14]. При этом, используют так называемые оксидообразующие электролиты. Например, при анодной поляризации с алюминатом натрия NaAlO_2 [7,15-19], а при катодной, в неводных электролитах, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [14]. В обоих случаях на поверхности невинильных металлов образуются покрытия, содержащие оксиды алюминия Al_2O_3 . Основной недостаток этого подхода - высокие плотности тока и, следовательно, значительные энергозатраты и вытекающие отсюда затруднения с нанесением покрытий на изделия с большой площадью поверхности. (3) - предварительное нанесение на не вентильный металл диэлектрической прослойки, создающей условия для развития на поверхности электрических искровых или дуговых пробоев, например, полимерной пленки или нанесения электрофорезом слоя твердых дисперсных частичек оксидов металлов [6,8]. В этом случае для ПЭО также используют оксидообразующие электролиты.

Подход (3) наименее изучен. Между тем он может позволить нанести на не вентильные металлы не только защитные покрытия на основе оксидов компонентов электролита, но и покрытия с соединениями на основе компонентов, содержащихся в предварительно нанесенном диэлектрическом слое, что представляет самостоятельный интерес для разработки подходов формирования на металлах покрытий определенного химического состава.

Одним из методов, позволяющих направленно формировать на подложках различной природы и форм тонкие неорганические слои нужного химического состава, является экстракционно-пиролитический (ЭП) [20-22]. В этом случае проводится экстракция в органическую фазу целевых компонентов в требуемых соотношениях из одного и того же или разных водных растворов, смачивание, пропитка или распыление прекурсора на подготовленную поверхность. Последующий отжиг дает возможность получить на поверхности слой нужных, например, металлоксидных соединений.

Представляет научный и практический интерес выяснить возможности комбинирования методов экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического для получения слоев с нужным химическим составом и свойствами как на вентильных, так и невинильных металлах.

В настоящей работе изучены особенности образования плазменно-электролитическим оксидированием, состав и морфология оксидных покрытий на нержавеющей стали, сплаве никеля (невинильные металлы) и титане (винильный металл) с нанесенным экстракционно-пиролитическим методом диэлектрическим слоем оксида висмута.

Для исследования использовали образцы из нержавеющей стали марки «04X18H10» (вес. %: <0,05C; <0,75Si; <2,0Mn; 18,0-19,5Cr; 8,0-10,0Ni), никеля марки НП1 (99,9 Ni) размером 5x35x0,2 мм и сплава титана марки ВТ1-0 (99,6 Ti) размером 20x20x0,5 мм.

Для формирования диэлектрического слоя, содержащего оксиды висмута, на подложках из нержавеющей стали, сплаве никеля и титана использовали

экстракционно-пиролитический метод. В данном случае для получения покрытий применяли насыщенные экстракты висмута, полученные экстракцией висмута 0,1 моль раствором ТОА в бензоле из нитратных водных растворов. Концентрация висмута в водной фазе составляла $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Насыщенные экстракты висмута наносили на подложки, несколько раз чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50-70°C. После удаления растворителя полученные прекурсоры подвергали пиролизу при температуре 860-900 °С.

Для электрохимической обработки указанных образцов методом ПЭО применяли электролит, содержащий 0,1М NaAlO₂ и 0,05М NaOH [18,19]. Для приготовления электролита использовали коммерческие реактивы NaAlO₂ и NaOH марки «хч». Электрохимическую обработку выполняли в ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Противозлектрод - корпус ванны. Электролит перемешивали механической мешалкой. Источник тока - управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460-2, работающий в однополярном режиме. ПЭО образцов из нержавеющей стали, сплавов никеля и титана выполняли в гальваностатических условиях, эффективная плотность тока от 0,06 до 3 А/см². Температура электролита не превышала 20°C. Время обработки от 5 до 15 минут. Предварительное ПЭО-покрытие на титановых образцах формировали в потенциостатических условиях, подавая на электроды напряжение 320 В в течение 10 минут. Некоторые образцы нержавеющей стали, сплава никеля (без ЭП-покрытия) термически отжигали на воздухе в течение 10 минут при температуре 850°C, с целью формирования на их поверхности пленки термического оксида, а затем обрабатывали ПЭО. После ПЭО все образцы промывали в проточной воде, ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе.

Толщину пленок измеряли с помощью вихретокового толщиномера «ВТ-201». Элементный состав покрытий (глубина анализа ~2-5 мкм) определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия), далее метод РСА. На этом же приборе получены снимки поверхности покрытий. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия), CuK_α-излучение. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2.

После обработки нержавеющей стали методом ЭП (нанесение из экстракта соединения висмута с последующим отжигом на воздухе) на поверхности образовалось темно-коричневое покрытие. Оценочные измерения показали, что покрытие обладает высоким поперечным электрическим сопротивлением на воздухе (сотни МОм при площади контактного электрода ~мм²). Согласно данным РСА, нанесенное методом ЭП покрытие состоит в основном из оксидов Fe, Cr и Ni, то есть оксидов металлов, входящих в состав нержавеющей стали, таблица 1.

Таблица 1.

Элементный состав покрытий, нанесенных на сталь методами ЭП и ЭП+ПЭО

Элементный состав	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Bi	Al	Na	O
ЭП, ат%	25,6	9,6	8,3	0,5	0,7	0,8	-	-	51,5
ЭП+ПЭО 1, ат%	5,3	2,3	1,7	0,2	0,4	0,2	27,1	0,4	62,5
ЭП+ПЭО 2, ат%	6,7	1,1	0,4	0,1	0,4	-	31,8	1,5	57,9

Примечание. ПЭО 1 - образец последовательно оксидировали при плотностях тока $i = 0,2, 0,5$ и 1 A/cm^2 по 5 минут в каждом случае. ПЭО 2 - образец последовательно оксидировали при плотностях тока $1, 0,5, 0,25, 0,125$ и $0,06 \text{ A/cm}^2$ по 1 минуте в каждом случае.

Содержание Bi невелико и составляет $\sim 0,8$ ат%. Последнее, по-видимому, связано с относительно малой толщиной наносимых смачивающих пленок экстракта с комплексными соединениями висмута и, следовательно, преобладанием в формируемых термическим окислением оксидных слоях оксидов компонентов металла. Сформированные после ЭП обработки термические оксидные слои достаточно плотные, малопористые, с удовлетворительной адгезией к металлу, имеют развитую поверхность, состоящую из чередующихся поднятий и впадин, рис.1 а).

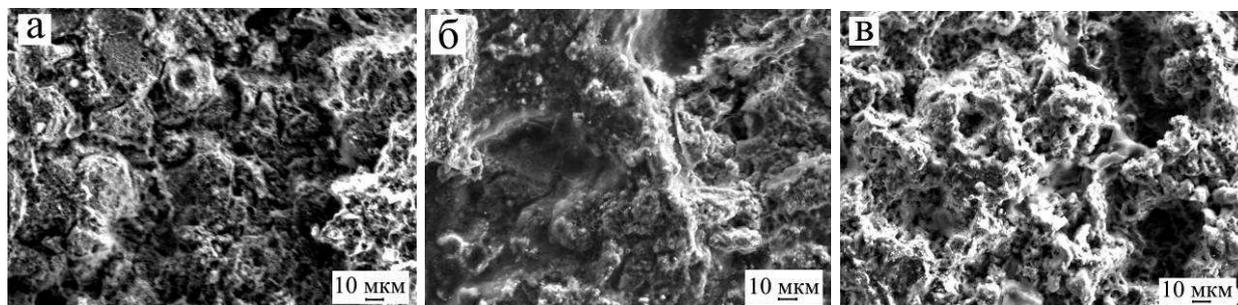


Рис.1. Морфология оксидных покрытий на нержавеющей стали: (а) Bi-содержащие, полученное методом ЭП; (б) ЭП+ПЭО 1 и (в) ЭП+ПЭО 2. Условия ПЭО 1 и 2 приведены в примечании к таблице 1 и в тексте.

При гальваностатическом ПЭО анодно-поляризованных образцов нержавеющей стали с Bi-содержащими ЭП-покрытиями в использованном алюминатно-щелочном электролите визуально видимое искрение на образцах наблюдали через ~ 1 мин обработки начиная с плотностей тока $i = 0,15-0,2 \text{ A/cm}^2$. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к росту числа искровых разрядов, смене их окраски с голубой до оранжево-красной, увеличению размеров разрядов, сопровождается повышением интенсивности шума, характерного для ПЭО. В течение 5 - 15 мин образуются покрытия, по данным измерений вихретоковым толщиномером, толщиной $\sim 100-200 \text{ мкм}$, рис. 1.

Между тем, при гальваностатическом оксидировании не обработанной методом ЭП нержавеющей стали, в том числе с предварительно окисленной при температуре 850°C на воздухе поверхностью, не наблюдали искрения, образования пленок и покрытий на основе компонентов электролита при плотностях тока до $3 \text{ A}/\text{cm}^2$. При этом время выдержки образцов при заданной плотности тока составляло не менее 5 мин. Во всех этих случаях около образцов наблюдали бурное газообразование, происходил быстрый подъем температуры электролита. Предположительно, термическое оксидное покрытие на нержавеющей стали имеет большее число сквозных пор, чем сформированное методом ЭП Vi -содержащее, то есть условия для развития искровых электрических пробоев в обоих случаях различны.

На рис. 2 приведены зависимости напряжения на электродах от плотности тока при гальваностатической обработке исходного образца нержавеющей стали (кривая 1) и образца с предварительно нанесенным Vi -содержащим ЭП-покрытием (кривая 2). Видно, что во втором случае система обладает заметно более значительным электрическим сопротивлением, при одинаковых i достигаются более высокие значения падения напряжений, которые вызывают пробойные явления, приводят к эффективному наращиванию покрытий за счет оксидов алюминия, то есть компонентов электролита, таблица 1.

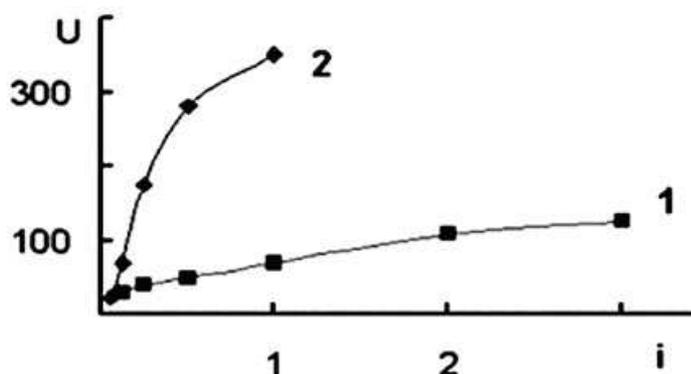


Рис.2. Зависимости напряжения на электродах (U , В) от плотности тока (i , A/cm^2) при гальваностатической обработке образцов из нержавеющей стали: 1 - исходного; 2- с предварительно нанесенным ЭП методом Vi -содержащим оксидным слоем.

При нанесении методом ПЭО покрытий на стальные образцы из оксидообразующих электролитов за счет образования вокруг образцов парогазовой прослойки и ее электрическим пробоям обычно применяют не гальваностатические, а потенциодинамические режимы обработки, задавая определенную скорость нарастания напряжения на электродах dU/dt [24,27,28]. При этом в начальные моменты времени через анод протекают значительные токи. Согласно [18,19] в использованном и в настоящей работе электролите $0,1 \text{ M NaAlO}_2 + 0,05 \text{ M NaOH}$ при обработке углеродистой стали Ст.3 токи достигают величин до $3 \text{ A}/\text{cm}^2$. С течением времени обработки, через 1-2 мин, по мере образования покрытия на основе оксидов алюминия, величины токов снижаются, достигая значений $\sim 0,3-0,4 \text{ A}/\text{cm}^2$. Как следует из данных настоящей работы, предварительное нанесение Vi -содержащих оксидных ЭП-

покрытий позволяет вести обработку в гальваностатических условиях при начальных плотностях тока $\sim 0,2 \text{ А/см}^2$, т.е. позволяет, при одинаковых мощностях источников тока, обрабатывать изделия в ~ 10 раз большей площади поверхности, чем при потенциодинамическом формировании на не подготовленных образцах.

В качестве примеров состава и морфологии поверхности покрытий на рис.1, 3 и в таблице 1 приведены данные для образцов с покрытиями, сформированными в гальваностатических условиях при последовательном повышении плотности тока $0,2, 0,5$ и 1 А/см^2 в течение 5 мин на каждом участке (общее время обработки 15 мин, ЭП+ПЭО 1) и при последовательном снижении плотности тока $1, 0,5, 0,25, 0,125$ и $0,06 \text{ А/см}^2$ в течение 1 мин на каждом участке (общее время обработки 5 мин, ЭП+ПЭО 2). В приведенных примерах искрение на образцах не наблюдалось при плотностях тока $0,125$ и $0,06 \text{ А/см}^2$. Согласно измерениям на вихревом толщиномере толщина покрытий 1 составляла $\sim 119-196 \text{ мкм}$, покрытий 2 $\sim 211-213 \text{ мкм}$ (по 10 измерений на обеих плоскостях образцов).

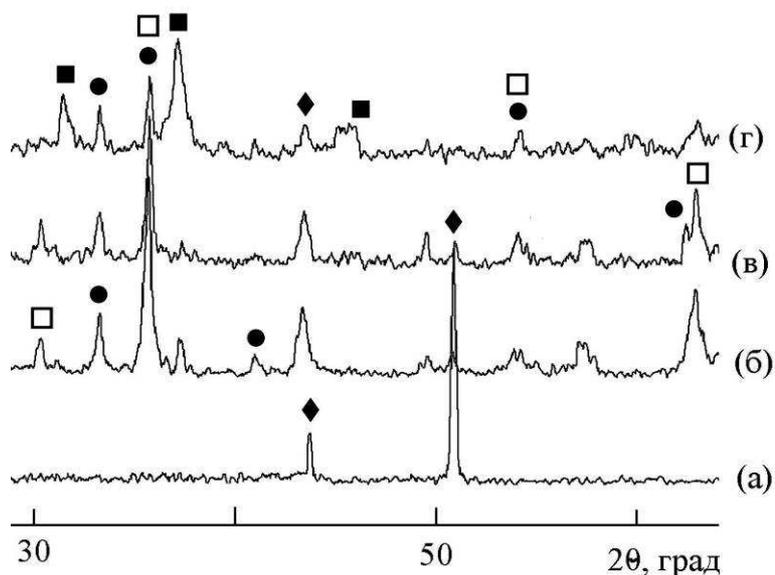


Рис.3. Рентгенофазовый состав образцов нержавеющей стали без (а) и с покрытиями: (б) V_i -содержащие, сформированное методом ЭП; (в) ЭП+ПЭО 1 и (г) ЭП+ПЭО 2. Условия ПЭО 1 и 2 приведены в примечании к таблице 1 и в тексте. Обозначение фаз: ◆- FeNi , ●- Fe_2O_3 (гем.), □- Fe_2O_3 (маг.), ■- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Морфология поверхности покрытий как после ЭП-обработки, так и после дополнительного ПЭО в целом подобны, рис.1. Визуально покрытия - достаточно плотные. После ПЭО, особенно во втором случае, видны поры.

Из данных таблицы 1 следует, что нанесенное методом ЭП покрытие состоит из оксидов металлов (Fe , Cr и Ni), входящих в состав нержавеющей стали. После дополнительной ПЭО обработки в составе покрытий доля оксидов металлов подложки уменьшается, преобладают оксиды алюминия. Сформированные покрытия представляют собой многокомпонентные оксидные композиции.

Согласно данным РФА нержавеющая сталь содержит включения кристаллических интерметаллидов FeNi , рис.3 а). Нанесенное методом ЭП покрытие включает в состав кристаллические Fe_2O_3 (гематит и маггемит), рис.3

б). После ЭП+ПЭО в первом случае Fe_2O_3 (гематит и маггемит), рис.3 в), во втором, дополнительно к оксидам железа кристаллические включения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рис.3 г).

Качественно подобные результаты получены и на сплаве никеля, рис.4, 5, 6 и таблица 2. При ПЭО не обработанного сплава, также как при ПЭО предварительно отожженного образца в течение 1 часа на воздухе при температуре 850°C , то есть образца с термической оксидной пленкой, искрение не наблюдали до изученных плотностей тока $1,5 \text{ А/см}^2$, рис.4. Как и в случае с нержавеющей сталью вокруг образцов происходило бурное газовыделение, интенсивный разогрев электролита.

После ЭП обработки на поверхности образца получили достаточно плотное покрытие, рис.5, содержащее $\sim 4 \text{ ат\% Vi}$, таблица 2. Покрытие содержит кристаллический NiO , рис. 6. ПЭО образца с Vi -содержащим покрытием выполняли в гальваностатическом режиме последовательно увеличивая эффективную плотность тока $0,1, 0,2, 0,5$ и 1 А/см^2 , время обработки при каждой плотности тока 3-5 минут, общее время 15 минут (ПЭО 3). Начиная с плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ на поверхности образца наблюдали единичные искровые разряды, плотность которых возрастала с течением времени обработки или при повышении плотности тока. В отличие от образцов на нержавеющей стали, где наблюдали равномерное распределение искровых разрядов по поверхности образца, в случае ПЭО сплава никеля искрение происходило по механизму «бегающего шлейфа искр». От места возникновения ансамбль искровых разрядов перемещался в виде расширяющейся полуокружности или дуги, затухал, возникал новый ансамбль и т.д.. После ЭП+ПЭО покрытия состояли преимущественно из аморфных оксидов алюминия, с включением кристаллических фаз NiO и BiNi , рис.6, таблица 2. Отметим, что рефлексы, соответствующие кристаллическому никелю, заметно выше для образцов с ЭП и ЭП+ПЭО покрытиями. Так как подобное не характерно для образца с термически полученным оксидом никеля, можно предположить, что эффект связан с присутствием на поверхности висмута, инициирующего при температурных воздействиях кристаллизацию никеля.

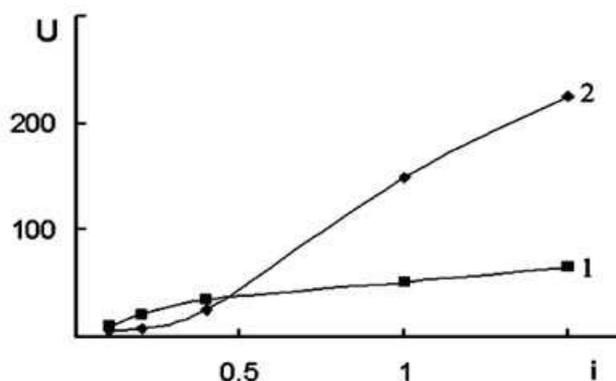


Рис.4. Зависимости напряжения на электродах (U , В) от плотности тока (i , А/см^2) при гальваностатической обработке образцов из сплава никеля: 1 - с предварительно полученной термической оксидной пленкой; 2- с Vi -содержащим оксидным слоем, нанесенным ЭП методом

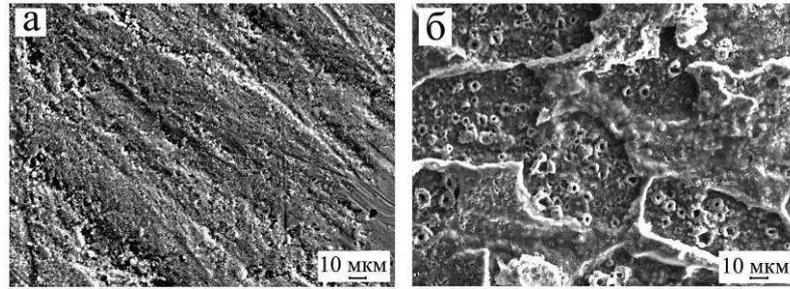


Рис.5. Морфология поверхности покрытий на сплаве никеля: (а) Вi-содержащие, полученное методом ЭП; (б) ЭП+ПЭО 3. Условия ПЭО 3 приведены в примечании к таблице 2 и в тексте.

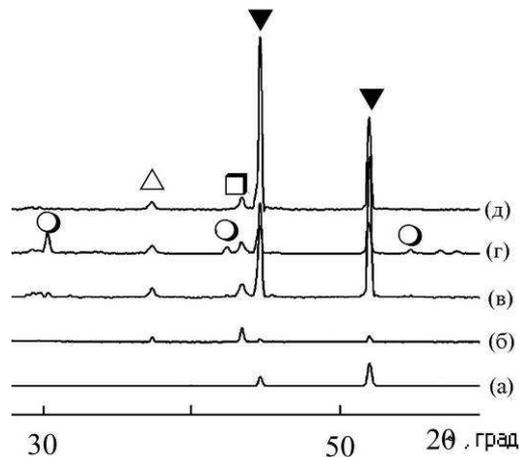


Рис.6. Рентгенофазовый состав образцов сплава никеля без (а) и с покрытиями: (б) термический оксидный слой, полученный отжигом на воздухе, 850°С, 1 час; (в) Вi-содержащие, сформированное методом ЭП; (г) ЭП+ПЭО 3 и (д) ЭП+ПЭО 4. Условия ПЭО 3 приведены в примечании к таблице 2 и в тексте, ПЭО 4 гальваностатическая обработка при плотности тока 0,75 А/см² в течение 5 минут. Обозначение фаз: ▼ -Ni, Δ-NiO, ○-BiNi.

Таблица 2.

Элементный состав покрытий, нанесенных на никель методами ЭП и ЭП+ПЭО

Элементный состав	Ni	Bi	Al	Na	O
ЭП, ат%	48,2	3,9	-	-	47,9
ЭП+ПЭО 3, ат%	5,8	0,3	33,1	0,4	60,1

Примечание. ПЭО 3 - образец последовательно оксидировали при плотностях тока $i = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5$ и 1 А/см^2 по 3-5 минут в каждом случае, общее время обработки 15 минут.

После ЭП+ПЭО покрытия на сплаве никеля - двухслойные, рис. 5 б). На внутреннем прилегающем к металлу с порами слое располагается в виде «островов» вторичный слой. Визуально покрытие плотное, с удовлетворительной адгезией к металлу (не осыпается и не отслаивается при механических деформациях).

С целью выяснения как скажется дополнительная ЭП-обработка на составе покрытий на вентильном металле исследовали характеристики покрытий на титане. Предварительно на титановых образцах формировали ПЭО-методом покрытие в потенциостатическом режиме в течение 10 минут при напряжении 320 В, ПЭО 5, таблица 3. Покрытие состоит из оксидов титана и алюминия. Согласно данным рентгенофазового анализа покрытие содержит кристаллический двойной оксид титана и алюминия Al_2TiO_5 , рис.7 а). На поверхности покрытий имеется большое число пор, рис. 8 а). После дополнительного формирования методом ЭП, большинство пор закрыто внешним Вi-содержащим оксидным слоем, рис.8 б). Анализируемый внешний слой толщиной ~2-5 мкм комбинированного покрытия содержит 15,5 ат% титана, 19,5 ат% Вi и кислород, таблица 3.

Таблица 3.

Элементный состав покрытий на титане

Элементный состав	Ti	Bi	Al	Na	O
ПЭО 5, ат%	13,6	-	19,1	0,4	66,9
ПЭО 5+ЭП, ат%	15,5	3,9	0,7	-	64,4
ПЭО 5+ЭП+ ПЭО 6, ат%	13,7	1,2	17,5	1,0	60,4

Примечание. ПЭО 5 - потенциостатический режим, на электродах напряжение 320 В, длительность обработки 10 минут. ПЭО 6 образец последовательно оксидировали при плотностях тока 0,25 и 0,1 А/см² по 3 минуты в каждом случае, общее время обработки 6 минут

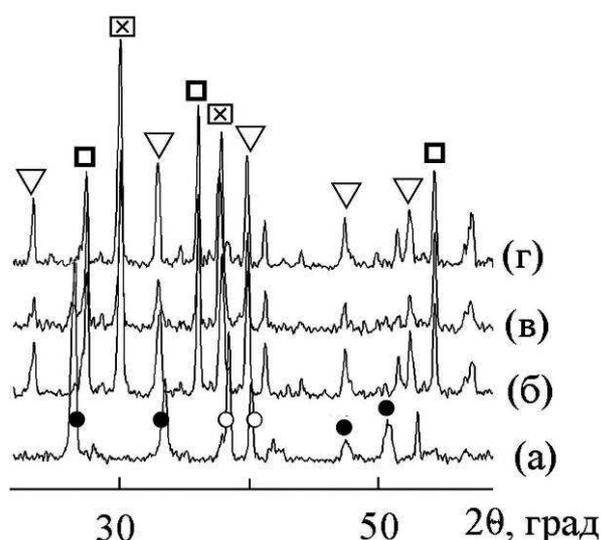


Рис.7. Рентгенофазовый состав образцов титана с покрытиями: (а) ПЭО 5; (б) ПЭО 5+ЭП; (в) ПЭО 5+ЭП+ПЭО 6; (г) ПЭО 5+ЭП+ПЭО 7. Условия ПЭО 5 и ПЭО 6 приведены в примечании к таблице 3 и в тексте, ПЭО 7 гальваностатическая обработка при плотности тока 0,05 А/см² в течение 10 минут. Обозначение фаз: ∇ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, \boxtimes - $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, \square - $\text{TiO}_2(\text{p})$, \bullet - Al_2TiO_5 , \circ -Ti

Согласно данным рентгенофазового анализа комбинированное покрытие содержит кристаллические фазы $\text{Vt}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Vt}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, TiO_2 рутил и, возможно, Vt_2O_3 , рис.7 б). По-видимому, в ходе высокотемпературного отжига при ЭП обработке на поверхность предварительно нанесенного ПЭО 5 покрытия через поры диффундирует титан, взаимодействующий с кислородом и нанесенным ЭП методом висмутом. Оксиды алюминия, фазы Al_2TiO_5 остаются в глубине покрытия. Повышенное по сравнению с нержавеющей сталью и сплавом никеля содержание висмута после ЭП обработки определяется, видимо, пористым строением предварительно нанесенного ПЭО 5 слоя, его способностью удерживать более значительные количества экстракта, по сравнению с металлической поверхностью.

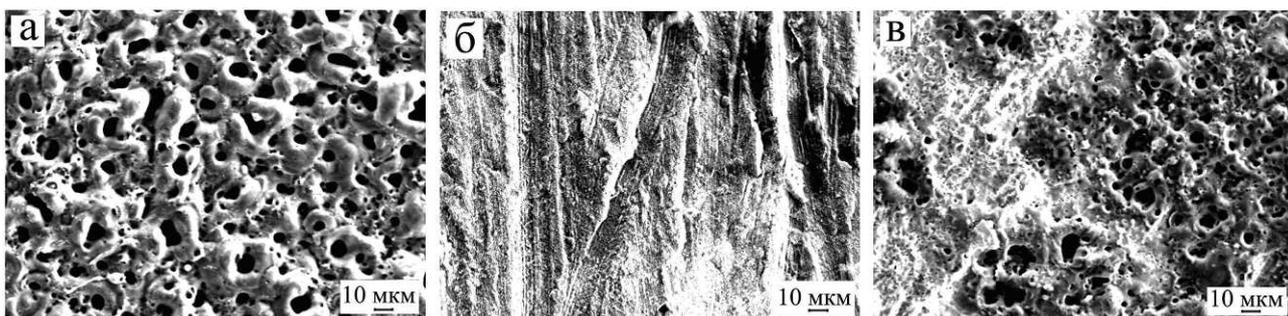


Рис.8. Морфология поверхности покрытий на титане: (а) Покрытие, сформированное ПЭО 5; (б) покрытие сформированное ПЭО 5+ЭП; (в) покрытие сформированное ПЭО 5+ЭП+ПЭО 6. Условия ПЭО 5, ПЭО 6 приведены в примечании к таблице 3 и в тексте

После последующей ПЭО обработки (схемы ПЭО 5+ЭП+ПЭО 6 и ПЭО 5+ЭП+ПЭО 7) формируется слоистое покрытие с достаточно развитыми порами, рис.8 б). Снова повышается содержание алюминия в анализируемой внешней части. Между тем фазовый состав полученных композиций не меняется и соответствует составу комбинированных покрытий, сформированных комбинацией методов ПЭО 5+ЭП, рис.7 б, в, г). Оцененная вихревым толщиномером толщина сформированных комбинированных (ПЭО+ЭП+ПЭО) покрытий составляет ~200 - 300 мкм.

Таким образом, предварительное формирование на поверхности нержавеющей стали и сплаве никеля методом ЭП Vt -содержащих оксидных слоев позволяет далее обрабатывать эти металлы методом ПЭО в «оксидоформирующих» электролитах. Причем, подход допускает проведение ПЭО в гальваностатических условиях при плотности тока 0,2 - 0,5 A/cm^2 . Полученные покрытия плотные, с удовлетворительной адгезией к металлу, перспективны для применения в качестве защитных.

Нанесение методом ЭП Vt -содержащих слоев на титан с ПЭО-покрытием, позволяет формировать, в том числе комбинированием методов, покрытия, содержащие двойные оксиды висмута и титана.

В целом показана перспективность комбинирования методов экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического для формирования на металлах не вентиляльной и вентиляльной групп оксидных покрытий сложного химического состава, перспективных для применения в различных областях практики, например, защитных, носителей катализаторов

или проявляющих собственную каталитическую активность, магнитоактивных слоев и другое.

Авторы признательны к.х.н. Т.А. Кайдаловой за помощь в проведении анализа фазового состава, сформированных оксидных систем.

Список литературы:

1. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 томах. / Под ред. *Суминова И.В.*. М: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
2. *Jiang B. L., Wang Y. M.* // Surface Engineering of light alloys. Editor by Hanshan Dong. Oxford, Cambridge, New Delhi: Word head Publishing Limited, 2010. P. 110.
3. *Gruss L.L., McNeil W.* // Electrochem. Technol. 1963. Vol. 1. N 9-10. P. 283.
4. *Gruss L.L., McNeil W.* // Pat. US 3293158.
5. *Brown S.D., Kuna K.J., Tran Bao Van.* // J. Am. Ceramic Soc. 1971. Vol. 54. N 8. P. 384.
6. *Караник Ю.А., Марков Г.А., Минин В.Ф. и др.* А.с. 657908 (1979) // Б.И. 1979. №15.
7. *Марков Г.А., Шуленко Е.К., Жуков М.Ф., Пешевецкий Б.И.* А.с. 926084 (1982) // Б.И. 1982. №17.
8. *Марков Г.А., Шуленко Е.К., Терлеева О.П., Гизасуллин Б.С.* А.с. 992115 (1983) // Б.И. 1983. № 4.
9. *Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В. и др.* // Физ.-хим. механика материалов. 1987. №6. С. 88.
10. *Лазарев В.Б., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Саакян Л.С., Ефремов А.П., Куцев А.В.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. №4. С. 741.
11. *Гудовцева В.О., Гордиенко П.С., Тырин В.И., Успехова Л.В.* // Защитные покрытия. Физико-химические свойства: Сб. науч. тр.- Владивосток: РИО ДВО РАН, 1991. С. 158.
12. *Gu W.C., Lv G.H., Chen H., Chen G.L., Feng W.R., Zhang G.L., Yang S.Z.* // J.Alloys and Compounds // 2007. Vol. 430. P. 308.
13. *Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Устинов А.Ю.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. №11. С. 26.
14. *Wang Y., Jiang Z., Liu X., Yao Z.* // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 8836.
15. *Wang Y., Jiang Z., Yao Z., Tang H.* // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 1685.
18. *Карпушенков С.А., Кулак А.И., Шукин Г.Л., Беланович А.Л.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. №4. С. 387.
19. *28. Karpushenkov S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L., Savenko V.P., Kulak A.I.* // J. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 40. P. 365.
20. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. С. 288.
21. *Стеблевская Н.И., Медков М.А.* // Российские нанотехнологии. 2010. № 1- 2. С. 33.
22. *Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Смольков А.А.* // Журнал неорганической химии. 2000. Т.45. №10. С. 1756

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОФИЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

**Коренман Я.И., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Терехова И.И.,
Титова Н.Н., Забабурин А.А.**

*Воронежская государственная технологическая академия
394036 Воронеж, проспект Революции, 19*

INFLUENCE OF NATURE HYDROPHILIC SOLVENT ON THE EFFICIENCY OF CONCENTRATION SYNTHETIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTION

**Korenman Ya.I., Sukhanov P.T., Sannikova N.Yu., Terekhov, I.I.,
Titova N.N., Zababurin A.A.**

*Voronezh State Technological Academy,
394036 Voronezh, Revolution avenue, 19,*

The extraction of synthetic food dyes E102, E110, E122 and E124 by hydrophilic solvents from water solutions at presence salting-out agent (ammonium sulphate) was studied. Dependencies influences of nature hydrophilic solvent on extraction characteristics of dyes were studied. The coefficients of distributions, concentration and degree of extraction of the dyes in the systems solvent - water-salt solution were estimated.

Изучена экстракция синтетических пищевых красителей E102, E110, E122 и E124 гидрофильными растворителями и их смесями из водных растворов в присутствии высаливателя (сульфат аммония). Установлены закономерности экстракционных характеристик красителей от природы растворителя. Рассчитаны коэффициенты распределения, концентрирования и степень извлечения красителей в системах растворитель – водно-солевой раствор.

ВВЕДЕНИЕ

Среди способов извлечения и концентрирования водорастворимых органических соединений наиболее эффективна жидкостно-жидкостная экстракция. В системах с растворителями, образующими самостоятельную фазу, в том числе в присутствии высаливателей, достигаются высокие количественные характеристики процесса (степень извлечения, коэффициенты распределения и концентрирования), появляется возможность определения компонентов в органической фазе. Полярные группы спиртов, кетонов, эфиров обуславливают высокую экстрагирующую способность данных соединений к синтетическим пищевым красителям, содержащим в составе гидрокси-, карбокси- и сульфогруппы.

Ранее установлено, что с возрастанием числа атомов углерода в молекулах растворителей их экстрагирующая активность систематически снижается [1]. Понижение межмолекулярных взаимодействий при переходе к высшим гомологам обусловлено ослаблением водородной связи между экстрагентом и распределяемым соединением вследствие утяжеления углеводородной части молекулы органического растворителя и снижением относительной доли полярных групп.

При уменьшении молекулярной массы экстрагентов возрастает их растворимость в воде, образование самостоятельной фазы происходит только в присутствии высаливателей, влияющих на диэлектрическую проницаемость водного раствора. Взаимная растворимость воды и экстрагента уменьшается с повышением концентрации высаливателя, поэтому применяли насыщенные растворы. Методом тройных диаграмм установлено [2], что для полного выделения гидрофильного растворителя в отдельную фазу более эффективен сульфат аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – азокрасители (E102, E110, E122, E124, E129) с различными по характеру и положению заместителями. Эти красители применяются в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности [3], легко растворимы в воде, значительно меньше – в органических растворителях, стабильны к воздействию кислот и щелочей, высокой температуры и света.

Для получения достоверных данных об экстракции красителей их исходные концентрации должны исключать самоассоциацию в водно-солевой и органической фазах [4]. Для проверки этого условия строили изотермы экстракции, которые описываются линейными зависимостями, выходящими из начала координат.

Эксперимент выполняли в присутствии насыщенных растворов сульфата аммония в цилиндрах для экстракции, соотношение водной и органической фаз после достижения химического равновесия составляло 10 : 1. Экстракт и анализировали спектрофотометрически на КФК-2МП (λ_{\max} , $l = 2$ см).

Основные количественные характеристики экстракции – коэффициенты распределения (D), концентрирования (K) и степень извлечения (R , %) – рассчитывали по уравнениям:

$$\begin{aligned} D &= [(A - A_p)/A_p] \cdot (V_o/V_o), \\ R &= D/[D + (V_o/V_o)], \\ K &= [100D/R] - D, \end{aligned}$$

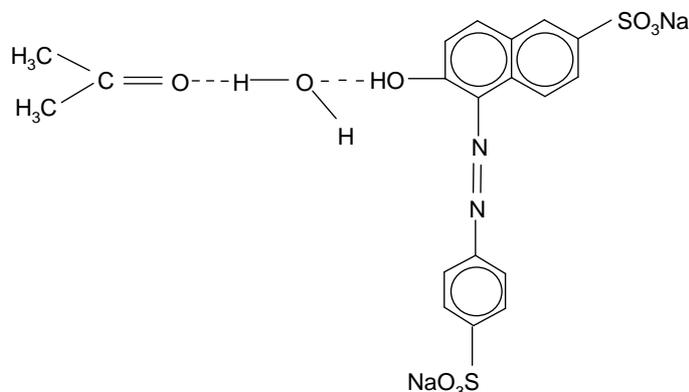
где A и A_p – оптические плотности раствора до и после экстракции; V_o и V_o – равновесные объемы органической и водной фаз, см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена экстракция красителей гомологическими рядами спиртов (C₂-C₉), кетонов (C₂-C₃) и эфиров (C₂-C₅). Установлено, что с уменьшением длины углеводородного радикала эффективность извлечения красителей из водных сред возрастает. Для наиболее полной характеристики влияния природы гидрофильных растворителей на эффективность концентрирования синтетических красителей рассмотрим системы на основе ацетона, 1,4-диоксана и н.пропанола.

Ацетон относится к полярным растворителям, характеризуется четко выраженным дифференцирующим действием в отношении большинства электролитов. Химические свойства ацетона обусловлены высоким дипольным моментом карбонильной группы, положительным зарядом С-атома и

поляризуемостью двойной связи [5]. Эффективность ацетона как экстрагента объясняется образованием протонированного гидрата растворителя, отличающегося повышенной реакционной способностью. Распределение красителей между ацетоном и водно-солевым раствором возможно с образованием ассоциатов, в том числе с участием «мостиков» воды. Например, для красителя E110 возможна следующая схема образования сольватов:



Экстракционные характеристики красителей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Коэффициенты распределения, концентрирования и степень извлечения красителей при экстракции ацетоном из водных растворов сульфата аммония; $n = 3$, $P = 0,95$

Краситель	D	$R, \%$	K
E102	420 ± 20	96,6	20
E110	1050 ± 50	98,0	55
E122	2570 ± 130	99,2	135
E124	890 ± 45	96,7	45
E129	2230 ± 110	98,6	130

Экстракционные характеристики красителей повышаются в ряду $E102 < E124 < E110 < E129 < E122$. Наименее гидрофильный краситель E122 отличается более высоким сродством к растворителю и максимальными коэффициентами распределения; наиболее гидрофильный – E102 характеризуется более высоким сродством к воде, для него характерен гидратно-сольватный механизм распределения.

Изучена экстракция красителей 1,4-диоксаном. Повышенная сольватирующая способность 1,4-диоксана обусловлена его гидрофильностью. В молекуле 1,4-диоксана атомы кислорода взаимно влияют через две параллельные группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, поэтому сольватация красителей осуществляется только одним атомом кислорода [6].

Экстракционные характеристики красителей представлены в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициенты распределения, концентрирования и степень извлечения красителей 1,4-диоксаном, высаливатель – сульфат аммония; $n = 3, P = 0,95$

Краситель	D	$R, \%$	K
E102	110 ± 10	88,0	10
E110	310 ± 20	94,1	20
E122	1790 ± 140	98,8	90
E124	270 ± 20	90,0	15
E129	960 ± 75	97,8	50

Экстракция красителей спиртами менее эффективна, чем кетонами. Известно, что самоассоциация растворителя снижает вероятность образования водородных связей с экстрагентом. Спирты относятся к ассоциированным растворителям, однако в системах спирт – вода происходит ослабление энергии водородных связей между молекулами спирта [7].

Сольватация спиртами отличается от сольватации кетонами и эфирами и осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атома кислорода ОН-групп красителей и атома водорода ОН-групп спиртов. Экстрагирующая активность спиртов по отношению к изученным красителям определяется их полярностью (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты распределения, концентрирования и степени извлечения красителей в системе н. пропиловый спирт – водный раствор сульфата аммония; $n = 3, P = 0,95$

Краситель	D	$R, \%$	K
E102	250 ± 20	94,4	15
E110	840 ± 40	97,6	40
E122	2450 ± 120	99,1	130
E124	410 ± 20	93,1	20
E129	2060 ± 100	98,9	110

В результате проведенного исследования установлено, что наличие в структуре экстрагента групп, свободных образовывать водородные связи с функциональными группами красителей, обеспечивает его высокую концентрирующую способность. Практически полное извлечение красителей из растворов сульфата аммония достигается при экстракции ацетоном, что позволяет рекомендовать его для предварительного концентрирования красителей при анализе пищевых продуктов и напитков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд-во, 1973. 216 с.
2. Мишина А.В. Экстракция азотсодержащих фенолов гидрофильными растворителями – закономерности и электроаналитическое определение в

органических концентратах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Моск. гос. заочный институт пищевой промышленности. 1997. 150 с

3. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия. СПб: ГИОРД, 2003. 688 с.

4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия. 1970. 342 с.

5. Константинова Н.А. Экстракционно-титриметрическое определение глутен- и аминокислот в водных растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Кубан. гос. ун-т. 2003. 160 с.

6. Гуриков Ю.В. О природе сольватирующей способности растворителей // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 5. С. 1153 - 1157.

7. Сидорычев Е.В. Особенности сольватации воды и алифатических спиртов в растворителях различной природы // Специфика сольватационных процессов в растворах: Межвуз. сб. / Хим.-технол. ин-т. Иваново. 1991. С. 59 - 67.

РАСТВОРИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ТРЕТЬЕЙ ФАЗЕ СИСТЕМЫ $Zr(NO_3)_4 - HNO_3 - ТБФ - РАЗБАВИТЕЛЬ$

Шавкунова М.Ю., Синегрибова О.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

LIMITING HYDROCARBONS SOLUBILITY IN THE THIRD PHASE OF $Zr(NO_3)_4 - HNO_3 - TBP - DILUENT$ SYSTEM Shavkunova M.Yu, Sinegribova O.A.

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

An organic phase splitting at zirconium extraction by TBP solutions in aliphatic diluents has been investigated. It is shown that the increase in a hydrocarbonic chain of a diluent leads to the third phase possible formation borders expansion. The assumption about the third phase formation reason owing to decrease in diluent solubility in solvate environment at change of its structure was made. Validity of the put forward hypothesis has been confirmed by good correlation between experimental and calculated solubility values.

Метод жидкостной экстракции из азотнокислых растворов в трибутилфосфат (ТБФ), обеспечивающий высокую селективность извлечения металлов при большой производительности, нашел широкое применение для очистки и разделения редких и радиоактивных элементов [1]. Однако при его использовании в промышленных масштабах в ряде случаев было отмечено расслаивание органической фазы на две несмешивающиеся жидкости – образование третьей фазы. Данное явление существенно затрудняет работу экстракционного оборудования, рассчитанного на гомогенность органической фазы, а при наличии в системе делящихся материалов может оказаться опасным, поэтому долгое время образование третьей фазы рассматривали только как негативный процесс. В дальнейших исследованиях были отмечены положительные свойства третьей фазы: возможность концентрирования в ней металла, а также использование третьей фазы в качестве источника для получения мезопористых и нанодисперсных порошков оксидов металлов [2].

Поскольку расслаивание органической фазы происходит при определенном насыщении ее металлом и/или кислотой, большинство зарубежных исследователей тенденцию образования третьей фазы описывают с помощью LOC (limiting organic concentration) – максимальной концентрации металла/кислоты в органической фазе, при которой она еще не расслаивается [3]. Другими параметрами, определяющими существование трехфазной экстракционной системы, являются температура, концентрация экстрагента, концентрация и природа разбавителя и модификатора.

В отличие от других минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$), при экстракции растворами ТБФ в алифатических разбавителях, азотная кислота не образует третью фазу даже при достаточно высокой концентрации. Расслаивание органической фазы происходит лишь при наличии в ней экстрагируемых металлов (таких как Th, U, Pu, Zr). Практически для всех систем с актинидами при экстракции в 30% ТБФ LOC снижается с ростом кислотности водной фазы в интервале 0-2 моль/дм³, а для систем с Th(IV) такая закономерность наблюдается даже при концентрации азотной кислоты больше 2 моль/дм³ [4].

Было отмечено, что исходная концентрация экстрагента также оказывает влияние на образование третьей фазы. Так, ЛОС тетравалентных актинидов монотонно возрастает с ростом концентрации ТБФ из-за увеличения полярности растворяющей среды [3, 4].

Чаще всего влияние температуры на ЛОС описывают с помощью зависимости $\log \text{ЛОС}$ от $1/T$. Однако характер влияния температуры на ЛОС сложен, поскольку изменение температуры приводит не только к изменению растворимости сольватов металлов, но и к разнице коэффициентов активности и концентрации азотной кислоты в растворяющей фазе, что, в свою очередь, вызывает изменение полярности растворяющей среды [3].

К причинам образования третьей фазы в экстракционных системах также нет однозначного подхода. Розен в [5] высказывает предположение, что причиной расслаивания органической фазы является большая положительная неидеальность раствора разбавитель-сольват, которая, в свою очередь, вызвана двумя причинами. Во-первых, такой причиной может быть какое-либо сильное взаимодействие между молекулами одного из компонентов, не свойственное разнородным молекулам (ориентационное взаимодействие между молекулами сольвата). Второй причиной большой положительной неидеальности системы является ограниченная взаимная растворимость сольвата и разбавителя.

Другой подход к причинам расслаивания органической фазы связан с ее рассмотрением как бинепрерывной микроэмульсии разбавителя и полярного соединения, в качестве которого принимают сольват экстрагируемого металла (или кислоты). В работе [6] авторы предполагают, что в тяжелой органической фазе разбавитель и полярная жидкость образуют обратные мицеллы, в которых разбавитель находится внутри мицеллы и окружен полярным соединением; в легкой органической фазе существуют мицеллы, в которых полярное ядро мицеллы окружено неполярным разбавителем. С такой точки зрения, третья фаза образуется в том случае, когда емкость обратных мицелл для разбавителя превышает критическое значение.

В настоящей работе исследовано образование третьей фазы при экстракции циркония растворами ТБФ в алифатических разбавителях. Третья фаза получали следующим образом: органический раствор экстрагента, предварительно насыщенный раствором азотной кислоты соответствующей концентрации контактировали с азотнокислым раствором циркония, после чего фазы разделяли и измеряли концентрации компонентов в них. Как было упомянуто выше, органическая фаза расслаивается в том случае, когда концентрация металла в ней выше значения ЛОС. Повышения концентрации циркония в органической фазе добивались путем дискретного увеличения объема водной фазы, по отношению к органической, при контактировании с водным раствором, содержащим $6(7)$ моль/дм³ HNO₃ и ~ 30 г/дм³ Zr. Концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по разности концентраций металла в водной фазе до и после экстракции, с учетом соотношения О:В. Для каждой исходной концентрации ТБФ по мере увеличения доли водной фазы в процессе экстракции наступал момент, когда после расслаивания наблюдали существование трех фаз, тогда как при меньшей доле водной фазы существует двухфазная экстракционная система, при этом концентрацию металла в органической фазе принимали за минимальную концентрацию металла, приводящую к расслаиванию органической фазы

(МКР). Дальнейшее повышение концентрации металла в органической фазе приводит к росту концентрации металла в третьей фазе.

Концентрации металла в водной и органической фазах определяли методами комплексонометрии и гравиметрии [7]. Концентрацию азотной кислоты определяли титрованием в присутствии фенолфталеина после связывания ионов циркония комплексообразующим реагентом – NaF [8]. Содержание ТБФ в третьей фазе определяли с использованием линейной зависимости объема комплекса $\text{HClO}_4 \cdot 1,5 \text{ ТБФ}$ от концентрации ТБФ, нерастворимого как в избытке HClO_4 , так и в избытке разбавителя [9].

При измерении соотношений объемов легкой и тяжелой органических фаз в условиях разных исходных концентраций экстрагента обнаружено, что объем третьей фазы (%) прямо пропорционален исходной концентрации ТБФ (%). Так, для октана такую зависимость можно выразить уравнением: $V_{\text{IIIФ}} = 2,35 \cdot [\text{ТБФ}] - 28$, для декана она имеет вид: $V_{\text{IIIФ}} = 1,96 \cdot [\text{ТБФ}] - 21$, а в случае использования разбавителя РЭД-3 с длиной углеродной цепочки $\text{C}_9 - \text{C}_{14}$ [10] $V_{\text{IIIФ}} = 1,5 \cdot [\text{ТБФ}]$. Представленные уравнения позволяют предсказать граничные концентрации ТБФ, внутри которых возможно существование трехфазной экстракционной системы ($V_{\text{IIIФ}} = 0 \div 100\%$). Следует отметить, что при переходе от октана к декану уменьшается значение, как углового коэффициента линейной зависимости, так и свободного члена, показывая, что в случае декана образование третьей фазы начинается при более низкой исходной концентрации ТБФ ($V_{\text{IIIФ}} = 0$ при ~10% об. для декана; ~12% об. для октана), а заканчивается при более высокой ($V_{\text{IIIФ}} = 100\%$ при ~55% об. для октана; ~62% об. для декана). При превышении этих исходных концентраций ТБФ (70% ТБФ в декане или 60% ТБФ в октане) даже при многократном контактировании органической фазы с азотнокислым раствором циркония для повышения в ней содержания металла третьей фазы получено не было. Уравнение подобной зависимости для РЭД-3 наряду с еще более низким угловым коэффициентом не содержит свободного члена, т.е. границы существования трехфазной системы в данном случае еще более широкие.

Проведено ИК спектроскопическое исследование органических фаз, ИК спектры представлены на рис. 1. Можно видеть, что для органической фазы до расслаивания (сплошной органической фазы) в спектре есть только полоса поглощения при частоте 1205 см^{-1} соответствующая колебанию связи $\text{P}=\text{O} \cdots \text{N}$, тогда как для третьей фазы, в спектре помимо этой присутствует также полоса поглощения при частоте 1170 см^{-1} , соответствующая колебанию связи $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Zr}$ [11]. Следовательно, в органической фазе до расслаивания и в третьей фазе присутствуют разные соединения циркония. Следует отметить, что ИК спектр сплошной органической фазы при использовании исходного органического раствора с концентрацией ТБФ, превышающей верхний предел существования третьей фазы, рассчитанный по уравнению линейной зависимости $V_{\text{IIIФ}} = f([\text{ТБФ}]_{\text{исх.}})$, подобен ИК спектру третьей фазы, т.е. органическая фаза в этом случае представляет собой 100% третью фазу (кривая 3 на рисунке).

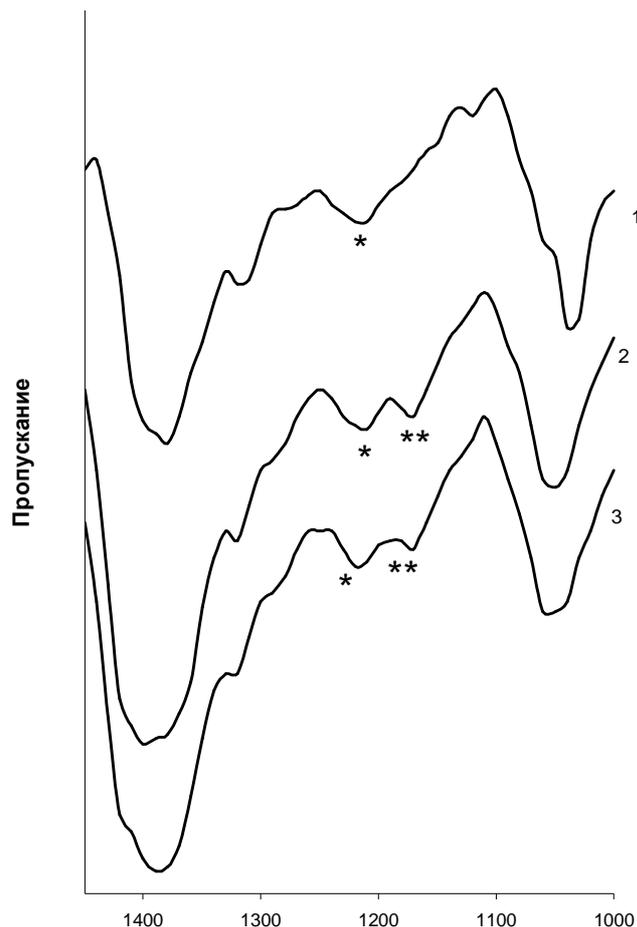


Рис.1. ИК спектры органической фазы $[\text{HNO}_3]_{\text{водн}}=7$ моль/дм³;
 разбавитель – декан

1 – Сплошная органическая фаза $[\text{ТБФ}]_{\text{исх}}=50\%$; $[\text{Zr}]_{\text{орг}}=35\text{г/дм}^3$;
 $[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}=1,8$ моль/дм³

2 – Третья фаза $[\text{ТБФ}]_{\text{исх}}=50\%$; $[\text{Zr}]_{\text{III ф.}}=43\text{г/дм}^3$;
 $[\text{HNO}_3]_{\text{III ф.}}=2$ моль/дм³

3 – Сплошная органическая фаза $[\text{ТБФ}]_{\text{исх}}=80\%$; $[\text{Zr}]_{\text{орг}}=45\text{г/дм}^3$;
 $[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}=2$ моль/дм³;

* – поглощение связи $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}$

** – поглощение связи $\text{P}=\text{O}\cdots\text{Zr}$

Таким образом, можно предположить, что расслаивание органической фазы вызвано перестройкой структуры экстрагируемого комплекса, что в свою очередь приводит к изменению растворимости алифатического разбавителя в среде сольватов при изменении структуры сольвата с цирконием, при этом избыток разбавителя выделяется в легкую фазу. В рамках такого предположения, расширение границ существования трехфазной системы при переходе от октана к декану и к РЭД-3 вызвано снижением растворимости разбавителя в третьей фазе при увеличении длины углеводородной цепочки.

Результаты экспериментов по определению составов третьих фаз представлены в таблице.

Таблица. Составы третьих фаз при $[Zr]_{орг.} = МКР$

Разбавитель	$[ТБФ]_{исх.},$ моль/дм ³	$[ТБФ]_{шф.},$ моль/дм ³	$[Zr]_{шф.},$ моль/дм ³	$[HNO_3]_{шф.},$ моль/дм ³
Октан	0,99	2,00	0,40	1,60
	1,31	2,00	0,40	1,60
	1,93	2,05	0,40	1,65
Декан	0,99	2,44	0,49	1,95
	1,31	2,44	0,49	1,95
	1,93	2,44	0,47	2,00
РЭД-3	0,99	2,39	0,44	1,95
	1,31	2,38	0,43	1,95
	1,93	2,38	0,43	1,95

Обращает на себя внимание тот факт, что концентрации компонентов в выделяющихся третьих фазах не постоянны для разных разбавителей, но для каждого разбавителя состав третьих фаз не зависит от исходной концентрации экстрагента и подчиняется уравнению $[ТБФ] = [Zr] + [HNO_3]$. Кроме того, для индивидуальных углеводородов (октан, декан) с достаточно высокой точностью выполняется отношение $[Zr]:[HNO_3]:[ТБФ] = 1:4:5$. Используя результат ИК спектроскопии, можно предположить, что в третьей фазе существуют соединения $HNO_3 \cdot ТБФ$ и $ТБФ \cdot H[Zr(NO_3)_5 \cdot ТБФ]$, причем в условиях $[Zr] = МКР$ отношение концентраций таких сольватов составляет 3:1, тогда как в сплошной органической фазе присутствуют соединения $HNO_3 \cdot ТБФ$ и сольват с металлом, в котором отсутствует связь $P=O \cdots Zr$, например $2ТБФ \cdot H[Zr(NO_3)_5]$.

Поскольку при образовании третьей фазы ее состав не зависит от исходной концентрации ТБФ, а состав легкой фазы не постоянен, можно предположить, что расслаивание органической фазы вызвано резким снижением растворимости разбавителя в органической фазе при изменении структуры экстрагируемого комплекса, вследствие чего избыток разбавителя выделяется в отдельную фазу (легкую органическую фазу).

Используя данные таблицы по составу третьих фаз для индивидуальных углеводородов, можно оценить их растворимость в третьей фазе.

Для декана:

$$[C_{10}H_{22}]_{шф.} = \frac{\varphi_{C_{10}H_{22}} \cdot \rho_{C_{10}H_{22}}}{M_{C_{10}H_{22}}} = \frac{0,38 \cdot 730 \text{ г/дм}^3}{142 \text{ г/моль}} = 1,64 \text{ моль/дм}^3$$

$$\frac{[C_{10}H_{22}]}{[ТБФ \cdot H[Zr(NO_3)_5 \cdot ТБФ]]} = \frac{1,64 \text{ моль/дм}^3}{0,49 \text{ моль/дм}^3} = 3,35 \text{ моль/моль}$$

Для октана:

$$[C_8H_{18}]_{шф.} = \frac{\varphi_{C_8H_{18}} \cdot \rho_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{0,45 \cdot 700 \text{ г/дм}^3}{114 \text{ г/моль}} = 2,76 \text{ моль/дм}^3$$

$$\frac{[C_8H_{18}]}{[ТБФ \cdot H[Zr(NO_3)_5 \cdot ТБФ]]} = \frac{2,76 \text{ моль/дм}^3}{0,4 \text{ моль/дм}^3} = 6,91 \text{ моль/моль}$$

Таким образом, расчетная величина растворимости октана в третьей фазе в 2,1 раза больше, чем расчетная величина растворимости декана.

Проведен эксперимент, в котором в качестве разбавителя использовали смесь октана и декана в отношении 1:1. Установлено, что прямолинейная зависимость объема третьей фазы от исходной концентрации экстрагента, характеризующая эту систему, проходит практически параллельно зависимости для октана и имеет вид $V_{\text{ШФ}}=2,32 \cdot [\text{ТБФ}]_{\text{исх.}} - 27$. Кроме того, состав выделяющейся третьей фазы в случае использования смеси октана и декана близок к составу третьей фазы в случае использования октана: $[\text{ТБФ}]=2,09$ моль/дм³ (57% об.), $[\text{Zr}]=0,4$ моль/дм³, $[\text{HNO}_3]=1,69$ моль/дм³.

В условиях такой смеси разбавителей образующаяся третья фаза должна быть обеднена по декану в соответствии с расчетом:

a – доля разбавителя в третьей фазе

x – доля декана для смеси разбавителей в третьей фазе

$(1 - x)$ – доля октана для смеси разбавителей в третьей фазе

$\left(\frac{a \cdot x \cdot \rho_{C_{10}H_{22}}}{M_{C_{10}H_{22}}}\right)$ – концентрация декана в третьей фазе

$\left(\frac{a \cdot (1-x) \cdot \rho_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}}\right)$ – концентрация октана в третьей фазе

$$2,1 = \frac{[C_8H_{18}]_{\text{ШФ.}}}{[C_{10}H_{22}]_{\text{ШФ.}}} = \frac{a \cdot (1-x) \cdot \rho_{C_8H_{18}} \cdot M_{C_{10}H_{22}}}{M_{C_8H_{18}} \cdot a \cdot x \cdot \rho_{C_{10}H_{22}}} \rightarrow 2,1 = \frac{(1-x) \cdot \rho_{C_8H_{18}} \cdot M_{C_{10}H_{22}}}{x \cdot \rho_{C_{10}H_{22}} \cdot M_{C_8H_{18}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow 2,1 = \frac{(1-x)}{x} \cdot \frac{700 \text{ г/дм}^3 \cdot 142 \text{ г/моль}}{730 \text{ г/дм}^3 \cdot 114 \text{ г/моль}} \rightarrow x = 0,36 \text{ (тогда как в исходной}$$

смеси доля декана составляла 0,5).

Используя уравнения баланса по октану и декану:

$[C_nH_{2n+2}]_{\text{исх.}} = \varphi_{\text{ШФ.}} \cdot [C_nH_{2n+2}]_{\text{ШФ.}} + \varphi_{\text{л.ф.}} \cdot [C_nH_{2n+2}]_{\text{л.ф.}}$, где φ – объемная доля

Ш фазы; $[C_nH_{2n+2}]_{\text{ШФ.}} = a \cdot \frac{\rho_{C_nH_{2n+2}}}{M_{C_nH_{2n+2}}} \cdot x$ (для декана и $(1-x)$ для октана)

Для $[\text{ТБФ}]_{\text{исх.}}=44\%$ об. можно рассчитать долю декана в легкой фазе:

$$\varphi_{\text{ШФ.}} = \frac{(2,34 \cdot 44 - 27)\%}{100\%} = 0,75 \quad \varphi_{\text{л.ф.}} = 0,25$$

$$1,44 \text{ моль/дм}^3 = 0,75 \cdot \frac{(100\% - 57\%)}{100\%} \cdot \frac{730 \text{ г/дм}^3}{142 \text{ г/моль}} \cdot 0,36 - [C_{10}H_{22}]_{\text{л.ф.}} \cdot 0,25$$

$$1,72 \text{ моль/дм}^3 = 0,75 \cdot \frac{(100\% - 57\%)}{100\%} \cdot \frac{700 \text{ г/дм}^3}{114 \text{ г/моль}} \cdot 0,64 - [C_8H_{18}]_{\text{л.ф.}} \cdot 0,25$$

$$[C_{10}H_{22}]_{\text{л.ф.}} = 3,37 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,65 об. декана/об. фазы)}$$

$[C_8H_{18}]_{\text{л.ф.}} = 1,81 \text{ моль/дм}^3$ (0,29 об. октана/об. фазы), таким образом,

рассчитанная доля декана для смеси разбавителей в легкой фазе составляет

$$\frac{0,65}{(0,65 + 0,29)} \cdot 100\% = 0,69\% \text{ об.}$$

Анализ легкой органической фазы ($[\text{ТБФ}]_{\text{исх.}}=44\%$ об.) после удаления следов ТБФ, азотной кислоты и циркония показал, что в случае использования в качестве разбавителя смеси октана и декана в отношении 1:1 легкая органическая фаза содержит 70% об. декана и 30 об. октана, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Таким образом, сделанное предположение о причинах расслаивания органической фазы вследствие снижения растворимости алифатического

разбавителя в среде сольвата, при изменении его структуры, находит подтверждение.

Список литературы:

1. Металлургия цветных и редких металлов //Сборник статей под. ред. Л.И.Леонтьева, А.И.Холькина, В.В.Беловой, М. 2002, 345 с.
2. Fu Xun, Hu Zhengshui, Wang Debao, Liu Huan, Hu Xiaopeng. Progress in the study of three-phase extraction system – The formation, microstructure and application of the third phase // Mar.31, 2000 Vol.2 No.3 P.18 Copyright CJI.
3. P.R. Vasudeva Rao, Z. Kolarik. A Review of Third Phase Formation in Extraction of Actinides by Neutral Organophosphorus Extractants // Sol. Ext. Ion Exch., 1996, V.14, P.955.
4. Healy T.V., McKay H.A.C. The Extraction of Nitrates by Tri-n-butyl Phosphate (TBP). Part 2-The Nature of the TBP Phase // Trans. Faraday Soc., 1956, V.52, P.633-642.
5. Розен А.М. Проблемы физической химии экстракции. // Журн. неорг. химии. 1968.Т.13. № 3. С. 274 – 309.
6. Marian Borkowski. New Approach for Third Phase Investigation in Solvent Extraction System // Ars Separatoria Acta, 2008, V.6, P.31.
7. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния //М.: Наука, 1965, 239 с.
8. Nakashima T., Lieser K.H. Nitric Acid Titration in the Presence of $UO_2(NO_3)_2$, $Th(NO_3)_4$, $U(NO_3)_4$ or $Zr(NO_3)_4$. // Radiochimica Acta, 1986, V.39, P. 149 – 153.
9. Пугаев Д.В., Синегрибова О.А., Штуца М.Г. и др. Способ определения содержания трибутилфосфата в алифатических разбавителях // Патент РФ № 2306558, опубл. 20.09.2007.
10. Разбавитель экстракционный РЭД-3. ТУ 0255 – 008 – 05766480 – 98; ТУ 0255 – 041 – 04689375 – 95.
11. Никитина Г.П., Пушленков М.Ф. Колебательные спектры комплексов циркония.// Радиохимия, 1964, Т.6, № 3. С. 347.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДУБОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Шепель Ф.Г.¹, Баев О.М.², Земшман А. Я.³, Сорочинская Т.Г.²,
Шепель Д.Ф.¹, Мешалкин А.Ю.⁴

¹*Институт Химии Академии Наук Молдовы, Кишинев*

²*Тираспольский винно-коньячный завод «КВИНТ»,*

³*Национальный Институт Виноградарства и Вина Молдовы, Кишинев*

⁴*Институт Прикладной Физики Академии Наук Молдовы, Кишинев*

INFLUENCE OF THE OAK-WOOD GRINDING DEGREE ON THE PROCESS OF TANNINS EXTRACTION

Shepel F.G.¹, Baev O.M.², Zemshman A. Ia.³, Sorochinskaya T.G.²,
Shepel D.F.¹, Meshalkin A. Yu.⁴

¹*Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova, Kishinau*

²*Tiraspol Wine & Brandy Distillery "KVINT,*

³*National Institute of Viticulture and Wine of Moldova, Kishinau*

⁴*Institute of Applied Physics of Academy of Sciences of Moldova, Kishinau*

The increase of tannins output from degree of grinding is made up 80% in during of the extraction by EtOH solution (67.5% volume) of the grinded oak-wood with the particle-size ($d_{\text{medium}} = 0.5$ and 0.9 mm).

Theoretically depending on the value of the specific surface the output for the small fraction would have increased in 3 times more than for the big fraction. The calculations showed increase of the effect of adsorption of Gibbs and the specific hydrodinamical resistance that is cause decrease of tannins real output for the small fraction of grinded oak-wood.

В процессе изготовления коньячных спиртов основным массодинамическим процессом является массоперенос растворимых в водно-спиртовой смеси компонентов дубовой древесины, в том числе основного из них, дубильных веществ.

Закономерности массопереноса в системе твердое тело - жидкость зависят от целого ряда факторов и при определенных условиях подчиняются законам диффузных процессов и сводятся к растворению экстрагируемых из дубовой древесины веществ в коньячных спиртах.

С точки зрения создания оптимальных условий для быстрого и полного извлечения компонентов дубовой древесины в коньячных спиртах классическая технология созревания коньячных спиртов имеет ряд недостатков, которые в первую очередь определяются ограниченной поверхностью дубовой древесины, зависящей от геометрических размеров дубовой клепки.

В последнее время в производстве коньячных спиртов и экстрактов дубовой древесины чаще стали применяться методы, направленные на увеличение поверхности дубовой древесины (уменьшение размеров дубовой клепки, стружка, опилки) [1-3].

Для поиска условий ускорения созревания коньячных спиртов, где экстракция компонентов дубовой древесины составляет существенную и неотъемлемую часть длительного процесса, увеличение поверхности дубовой древесины при оптимальных условиях выдержки может значительно сократить сроки созревания коньячных спиртов. Определение оптимальной степени измельчения дубовой древесины и зависящих от этого условий ее

предварительной обработки и последующей выдержки коньячных спиртов, а также обеспечение условий интенсификации химических превращений извлеченных веществ, являются актуальной задачей в развитии и усовершенствовании технологии коньячного производства.

Для сравнительного изучения процесса экстракции от степени измельчения нами исследовалась измельченная дубовая древесина двух фракций (ситовой анализ). I фракция (I_ф) размер частиц от 0.315 до 0.63 мм ($d_{cp} \approx 0.5$ мм), II фракция (II_ф) 0.63 до 1.25 мм ($d_{cp} \approx 0.9$ мм), измельченная дубовая древесина была приготовлена из молодой лубовой клепки, предварительно обработанной по ГОСТ 247-56 [4]. Экстрагент молодой коньячный спирт крепостью 67.5% об., гидромодуль 1:10. Экстракцию проводили в условиях, приближенных к конвективной диффузии при температуре 40-45°C, время экспозиции $\tau = 1$ час. В этих условиях были достигнуты следующие показатели процесса. Концентрация дубильных веществ для I_ф – $C_{Iф} = 0.003024$ г/мл, для II_ф – $C_{IIф} = 0.00168$ г/мл. Выход дубильных веществ в пересчете на массу измельченной дубовой древесины для I_ф – 0.60 г, а для II_ф – 0.34 г при исходной массе измельченной дубовой древесины в 20 г и объеме экстрагента 200 мл увеличение выхода при использовании I_ф, по отношению к выходу дубильных веществ из II_ф составило 80%.

Теоретический выход дубильных веществ при экстракции в условиях конвективной диффузии может быть рассчитан по закону Фика [5].

$$S = \beta \cdot F \cdot (C_i - \tilde{N}_d) \cdot \tau \quad (1)$$

Величину поверхности раздела фаз F или удельную поверхность измельченной дубовой древесины можно определить из d_{cp} по формуле

$$F = \frac{1,208 \cdot \pi}{d_{\bar{d}} \cdot \gamma} \quad [6] \quad (2),$$

где также необходимо учесть насыпной вес фракций измельченной дубовой древесины $\gamma_{фI} = 11.75 \cdot 10^4$ г/м³, $\gamma_{фII} = 20 \cdot 10^4$ г/м³.

По формуле (2), используя ранее указанные величины для d_{cp} получим следующие значения поверхности раздела фаз $F_{фI} = 0.65$ м²/г, $F_{фII} = 0.21$ м²/г.

В формуле (1) величина коэффициента конвективной диффузии β в силу сравнительно небольшой разницы в размерах частиц и с целью упрощения расчетов, может быть принята как постоянная величина и произвольно принята нами равной 1.

Величину C_p - концентрацию дубильных веществ в растворителе определяли экспериментально [7] для I_ф $C_p = 0.003024$ г/мл, для II_ф $C_p = 0.00168$ г/мл. Концентрацию дубильных веществ в пограничном слое C_p примем за постоянную величину, зависящую от свойств измельченной дубовой древесины и произвольно примерно в 10 раз превышающую C_p для I_ф $C_p = \text{const} = 0.03024$ г/мл. Подставляя найденные значения в правую часть уравнения формулы (1), получим относительные значения для $S_{Iф}$ - 63 и $S_{IIф}$ - 20.4. Полученные значения для $S_{Iф}$ и $S_{IIф}$ показывают, что теоретический выход экстрагируемого вещества, с учетом основного параметра измельченной дубовой древесины, поверхности раздела фаз F, должен быть в три раза больше у I_ф по сравнению с II_ф. Таким образом, фактический выход дубильных веществ значительно меньше условно теоретического.

Среди многочисленных факторов, влияющих на скорость процессов диффузии в системе твердое тело - жидкость, мало уделяется внимания скрытым явлениям, таким, как способность удерживать экстрагированное вещество на поверхности твердого тела за счет адсорбционных сил.

Адсорбционная способность различных тел зависит от ряда причин, в том числе от степени измельчения и наличия в их структуре сильнополярных групп. Измельченная дубовая древесина за счет включения в полиуглеводные цепи целлюлоз, лигнина и полифенольных соединений может обладать значительной адсорбционной способностью.

Нами была предпринята попытка охарактеризовать адсорбционную способность измельченной дубовой древесины по отношению к дубильным веществам в водно-спиртовых растворах.

Для получения максимально очищенной измельченной дубовой древесины от дубильных веществ ее подвергли многочасовой экстракции в аппарате Сокслета. Полноту экстракции дубильных веществ определяли по их концентрации в хвостовых сливах экстрагента. С (конечная) не должна превышать $2 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Высушенную от остатков спирта измельченную дубовую древесину испытывали на адсорбционную способность.

Испытание заключалось в следующем:

4 г измельченной дубовой древесины помещали в спиртовой раствор дубильных веществ (40 мл) $C_{дв} = 1.78 \cdot 10^{-3}$ моль/л, гидромодуль 1:10. Условия экспозиции: температура 40-45°C, длительность 1 час (условия, приближенные к конвективной диффузии).

Массу измельченной дубовой древесины отделяли от раствора дубильных веществ фильтрованием. В фильтрате определяли концентрацию дубильных веществ для $I_{ф} C_i = 1.43 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для $II_{ф} C_i = 1.776 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Оценку адсорбционной способности измельченной дубовой древесины проводили расчетным путем по величине адсорбции по Гиббсу - суть которой заключается в выявлении избытка дубильных веществ в некотором объеме поверхностного раствора по сравнению с равным объемом раствора, достаточно удаленного от поверхности адсорбента [8]. Если количество дубильных веществ у поверхности и 1 г адсорбента сравнивать с содержанием дубильных веществ в равном объеме равновесного раствора, то величина гиббсовской адсорбции ($\Gamma_i^{(V)}$) компонента и на 1 г адсорбента с учетом пересчета на единицу поверхности определяется по формуле:

$$\tilde{A}i^{(V)} = \frac{V \cdot (C_i^{\circ} - C_i)}{m_s \cdot S} \quad [8] \quad (3)$$

где: $\Gamma_i^{(V)}$ - гиббсовская адсорбция моль/м², S - удельная поверхность адсорбента м²/г, m_s - масса адсорбента г, V - взятый объем равномерного раствора в мл, C_i° и C_i - концентрация дубильных веществ в наших исследованиях проводили в пересчете на содержание в растворе танина [7], для получения выражения концентраций моль/л принимали величину молекулярного веса танина равным 1700 у.е. [9]. Используя в формуле 3 ранее определенные значения удельной поверхности для обеих фракций измельченной дубовой древесины и все выше указанные величины, получим значения гиббсовской адсорбции для $I_{ф} \Gamma_i^{(V)} = 5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/м², для $II_{ф} \Gamma_i^{(V)} = 0,17 \cdot 10^{-3}$ моль/м².

Относительное сравнение этих величин показывает, что адсорбирующая способность измельченной дубовой древесины I_{Φ} в 32 раза больше, чем у Π_{Φ} по отношению к извлекаемым из дубовой древесины дубильным веществам. Увеличение удельной поверхности примерно в три раза вызывает значительное возрастание адсорбирующей способности измельченной дубовой древесины и, как следствие, снижение концентрации дубильных веществ в равновесном растворе.

Другим немаловажным фактором, влияющим на скорость экстракции, является скорость потока растворителя, омывающего твердые частицы. В условиях конвективной диффузии преобладает ламинарное движение потока жидкости. Оценить различие в скоростях потока экстрагента от степени измельчения дубовой древесины нам показалось возможным за счет сравнения экспериментально найденных величин гидродинамического сопротивления потоку, при экстрагировании измельчения дубовой древесины в колонках с одинаковым диаметром и толщиной слоя экстрагируемого вещества.

Согласно классификации гидравлических процессов экстракция в колонках относится к движению жидкостей через слой кусковых или зерновых материалов. Потеря напора потока жидкости в этих случаях будет выражаться уравнением

$$\Delta p = \frac{4 \cdot f' \cdot H \cdot \gamma \cdot w^2}{d_{\text{экв}} \cdot 2 \cdot g} = \frac{\lambda \cdot H \cdot \gamma \cdot w_{\text{н}}^2}{d_{\text{экв}} \cdot 2 \cdot g} \quad [10] \quad (4)$$

Если принять, что f - коэффициент гидравлического сопротивления ламинарного потока выражается уравнением $f = 100/Re$, а критерий Рейнольдса (Re) находится в области, близкой к Re критическому (Re крит.), когда ламинарный поток переходит в турбулентный, то, по данным Н. М. Жаворонкова, для значения Re можно принять величину $Re = 40$, в этом случае $f = 2.25$, $d_{\text{экв}}$ - эквивалентный диаметр каналов, образованных кусочками измельченной дубовой древесины, вычисляют по формуле $d_{\text{экв}} = 0.445 \cdot d_{\text{ср}}$ - среднееарифметическое значение размера частичек фракции измельченной дубовой древесины.

При вычислении W - действительной скорости потока, в свободном сечении капиллярных каналов, можно исходить из уравнения закона постоянства расхода $V_{\text{сек.}} = S \cdot W$ [10], где $V_{\text{сек.}}$ - количество жидкости, вытекающей из колонки - расход. Для I_{Φ} $V_{\text{сек.}} = 0.083 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сек}$, для Π_{Φ} $V_{\text{сек.}} = 0.12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сек}$ - сечения капиллярных каналов, которая вычисляется по формуле $S = d^2 \cdot 0.7854$ [11] и будет равной для $I_{\Phi} = 3.89 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, а для $\Pi_{\Phi} = 12 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$.

Из вышеупомянутого уравнения расхода определим значения W , которые для I_{Φ} и Π_{Φ} соответственно будут равны 2.13 м/сек, 0.96 м/сек.

Подставляя все ранее найденные величины в формулу 4, получим численные безразмерные значения для потери напора или гидравлического сопротивления, которые для I_{Φ} и Π_{Φ} измельченной дубовой древесины примут соответственно значения 0.5 и 0.094.

Как видно, величина гидравлического сопротивления для более мелкой I_{Φ} примерно в 5 раз больше, чем для крупной Π_{Φ} . Этот факт дает основание предполагать, что с уменьшением частиц измельченной дубовой древесины происходит уменьшение сечения капиллярных каналов, где скорость

ламинарного потока значительно уменьшается и, как следствие этого, возрастает толщина пограничного слоя. При значительных величинах пограничного слоя на границе раздела фаз системы твердое тело - жидкость преобладает процесс малоэффективной молекулярной диффузии.

Оптимальные условия быстрого извлечения дубильных веществ из измельченной дубовой древесины в значительной степени будут зависеть от гидродинамических условий массопереноса и определения оптимального размера измельченной дубовой древесины, которая устанавливается экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ 225.082, 160-91. Дубовый экстракт. Минсельхоз ССР Молдова. Кишинев, 1992.
2. В. И. Лихачев. Разработка технологии получения экстракта из древесины дуба. М. ЦНИИТЭУ. Пищепром. 1971, с. 8-10, 14.
3. И. А. Егоров, Л. К. Родопуло. Химия и биохимия коньячного производства. М. Агропромиздат. 1988, 193 с.
4. ГОСТ 247-58. Клепка для бочек под вино, коньячный спирт, соки, морсы. Технические условия. М. Стандартиформ. 2008, 5 с.
5. И. А. Муравьев. Технология лекарств. М. Медицина. 1971, с. 185.
6. В. Д. Пономарев. Экстрагирование лекарственного сырья. М. Медицина. 1976, с. 36.
7. Государственная фармакопея СССР. 9-е изд. М. Медгиз. 1961, с. 736.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Издательство МГУ. М. 1990, с. 256.
9. Химические препараты и реактивы (Справочник). Под ред. В. И. Кузнецова и др. ГНТИ. М.-Л. 1953, с. 482.
10. П. Г. Романков. Гидравлические процессы химической технологии. М.-Л. Госхимиздат, 1948, с. 25, 55-58.
11. Краткий справочник химика. Под ред. Б. В. Некрасова. ГНТИ. М. 1955, с. 514.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ С 1, 2, 4, 5 – БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В.

*Учреждение РАН Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия*

EXTRACTION OF EUROPIUM COMPLEX COMPOUNDS WITH 1,2,4,5- BENZENETETRACARBOXYLIC ACID AND NEUTRAL LIGANDS

Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V.

*Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russia*

Extraction of europium mixed-ligand complex compounds with 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic (pyromellitic) acid and neutral ligands were studied. Europium complexing with these ligands are being discussed basing on the data about europium distribution in the extraction systems together with those of the IR and luminescent spectroscopy. Crystal polynuclear europium complexes with pyromellitic acid and 1,10-phenanthroline and tris-(hydroxymethyl)-aminomethane were obtained from the extracts. The compositions of the extract pyrolysis products were determined. Possibility to obtain nano-size bulk europium oxide samples was shown. Differences in morphology of europium oxide nanoparticles obtained by pyrolysis of the extracts of various compositions were revealed.

Исследованию комплексообразования РЗЭ с моно- и полифункциональными органическими соединениями уделяется большое внимание. В частности, некоторые органические кислоты образуют устойчивые комплексы с ионами РЗЭ в неводных средах и давно широко используются в качестве эффективных экстрагентов [1, 2]. Разнообразие состава и строения карбоновых кислот позволяет считать комплексы с карбоновыми кислотами удобными модельными объектами для изучения экстракционным методом закономерностей смешаннолигандного комплексообразования РЗЭ с полидентатными лигандами [2]. Особое значение исследование новых экстракционных систем с органическими кислотами приобретает в последнее время в связи с возможностью их использования в качестве прекурсоров различного рода функциональных материалов в экстракционно-пиролитическом методе [3], а также для непосредственного синтеза смешанных комплексных соединений РЗЭ из экстрактов [4]. Известно [5, 6], что хелатообразование с последующим выделением комплексных соединений РЗЭ, в том числе и с органическими кислотами, из водных растворов эффективно происходит при повышении pH до 7-8, однако при этом раньше проходит гидролиз ионов РЗЭ. В таком случае весьма эффективным может стать экстракционный метод синтеза смешаннолигандных комплексных соединений РЗЭ. Строение полидентатных кислот обуславливает возможность образования различных форм разнолигандных комплексных соединений с РЗЭ, в том числе при наличии в составе молекул органической кислоты нескольких пар донорных групп возможна реализация мостиковой связи с образованием при взаимодействии с солью металла полиядерных соединений. Такие системы, как известно [7], являются эффективными предшественниками наноструктурированных соединений. Кроме того, интерес к изучению координационных полимеров европия обусловлен возможностью

использования ряда люминесцирующих комплексов европия в качестве активных добавок оптических полимерных материалов [8]. Вышеперечисленные аспекты обуславливают возрастающий интерес к исследованию условий комплексообразования РЗЭ, в частности европия, с поликарбонowymi кислотами, в частности с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) (ПМ) кислотой..

В качестве водной фазы использовали раствор хлорида европия, содержащий $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л Eu^{3+} , а также переменные количества ПМ. Экстракцию осуществляли бензолом или гексаном. В качестве дополнительных лигандов в водную фазу вводили полифункциональные органические соединения - акриламид (ААм), 1,10-фенантролин (ФЕН), трис-(гидроксиметил)-аминометан (ТГМАМ), который, как установлено [9], одновременно поддерживает эффективное значение рН водной фазы и участвует в образовании экстрагирующихся комплексов европия. В органическую фазу вводили нейтральные лиганды: дифенилгуанидин (ДФГА), 2,2'-дипиридил (ДП), трифенилфосфиноксид (ТФФО), трибутилфосфат (ТБФ), метилгексилкетон (МГК), октанол (ОС), а также β -дикетоны - ацетилацетон (АА) и дибензоилметан (ДБМ). Концентрацию европия в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом. Спектры низкотемпературной люминесценции экстрактов и синтезированных из экстрактов индивидуальных кристаллических соединений регистрировали на спектрометре СДЛ-1 при 77 К. ИК спектры записывали на спектрометре Specord IR-7. Кристаллические комплексные соединения анализировали на содержание С, Н, N и европия на СНNS-O анализаторе Evrovecfor – 3000 (Италия).

Коэффициенты распределения европия при экстракции из хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты в водной фазе представлены в таблице. Во всех экстракционных системах экстракция европия при повышении рН с 5 до значения рН, равного 6,5, возрастает, точно так же как при замене гексана на бензол. Как было показано ранее [10], такое значение рН является оптимальным при синтезе разнолигандных кристаллических комплексов с пиромеллитовой кислотой из водно-этанольных сред. Влияние растворителя при экстракции на коэффициенты распределения европия обусловлено, по-видимому, лучшей растворимостью образующихся комплексов в бензоле. Увеличение концентрации пиромеллитовой кислоты в водной фазе приводит к росту коэффициентов распределения (табл.), что свидетельствует об образовании экстрагирующихся комплексов. Экстракция европия бензольными растворами β -дикетонов из водных хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты не приводит к увеличению коэффициентов распределения европия, в то время как в подобных по составу экстракционных системах с капроновой кислотой наблюдается рост коэффициентов распределения (рис. 1). Аналогичный эффект, как правило, проявляется при экстракции РЗЭ β -дикетонами из водных растворов в присутствии органических кислот [11]. Введение наряду с пиромеллитовой кислотой в водные растворы других полидентатных лигандов – ФЕН и ТГМАМ - приводит к значительному росту коэффициентов распределения, причем с увеличением концентрации указанных лигандов в водной фазе коэффициенты распределения европия возрастают (табл.). В то же время введение акриламида не приводит к усилению экстракции европия. При этом с ростом концентрации

ААм в водной фазе экстракция подавляется, что можно объяснить взаимодействием в водной фазе ПМ и ААм между собой, что препятствует экстракции европия (рис. 1). Такое же влияние ТГМAM и ААм обнаружено на экстракцию европия и тербия бензольными растворами бензойной кислоты в [9, 12].

Таблица

Коэффициенты распределения европия при экстракции из хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты

Экстракционная система, моль/л		D_{Eu}
Водная фаза $Eu^{3+} - 6,6 \cdot 10^{-3}$	Органическая фаза	
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	бензол	2,45
ПМ - $3,2 \cdot 10^{-3}$	бензол	5,23
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ОС - 0,08; бензол	3,52
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ОС - 0,08; АА - 0,1; бензол	7,45
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	МГК - 0,12; бензол	205
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	МГК - 0,12; АА - 0,1; бензол	56,32
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ДФГА - $1,5 \cdot 10^{-2}$; бензол	92,54
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ТБФ - 0,15; бензол	2,52
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ТФФО - 0,06; бензол	20,01
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ДП - $1,5 \cdot 10^{-2}$; бензол	45,5
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$; ФЕН - 0,15	бензол	19,02
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$; ФЕН - 0,51	бензол	51,4
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ДБМ - 0,9; бензол	3,2
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	АА - 1,85; бензол	3,5
КК - 0,05	АА - 1,85; бензол	100
КК - 0,04; ААм - 0,63	АА - 1,85; бензол	2,6
ПМ - 0,3; ААм - 0,63	бензол	5,6
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$; ТГМAM - 0,09	бензол	7,45
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$; ТГМAM - 0,53	бензол	29,1
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	гексан	0,9
ПМ - $3,2 \cdot 10^{-3}$	гексан	1,1
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$;	МГК - 0,12; гексан	65,66
ПМ - $3,2 \cdot 10^{-3}$;	МГК - 0,12; АА - 0,1; гексан	7,52
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$; ФЕН - 0,15	гексан	2,73
ПМ - 0,1; ААм - 0,63	гексан	0,1
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$; ТГМAM - 0,53	гексан	14,53

С учетом того, что ранее в кристаллическом виде из водно-этанольных растворов получены [10] полиядерные разнолигандные комплексы европия с ПМ и ФЕН различного состава и коэффициенты распределения европия в экстракционных системах с ФЕН и ПМ возрастают с увеличением ФЕН, можно

предположить образование таких же полиядерных разнолигандных комплексов, хорошо экстрагирующихся бензолом. Известно также, что фенантролин образует устойчивые комплексные соединения с карбоксилатами РЗЭ, в том числе и в неводных средах [13]. Кроме того, факт образования в органической фазе разнолигандных комплексных соединений европия с ФЕН и ПМ подтверждается, как будет показано ниже, данными люминесцентной спектроскопии. Более высокие коэффициенты распределения европия из водной фазы в присутствии ПМ наблюдаются при экстракции МГК в бензоле (табл., рис. 2).

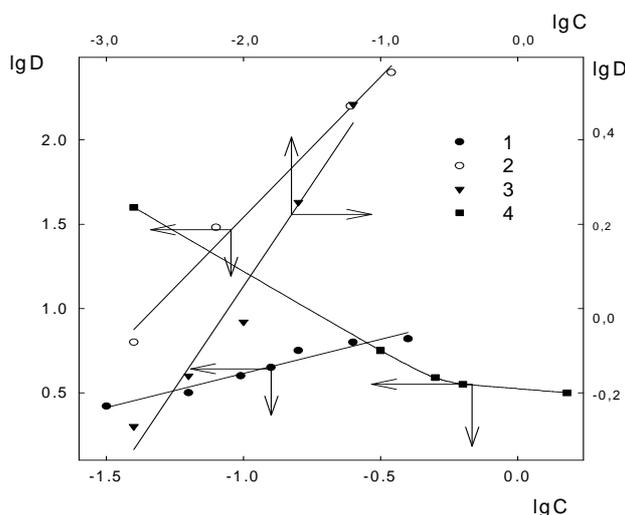


Рис.1 Экстракция европия бензольными растворами ПМ в зависимости от концентрации ОС (1) и ААм (4) и АА в зависимости от концентрации КК (2) и ПМ (3). рН - 5 (2,4); рН - 6,5 (1,3,5)

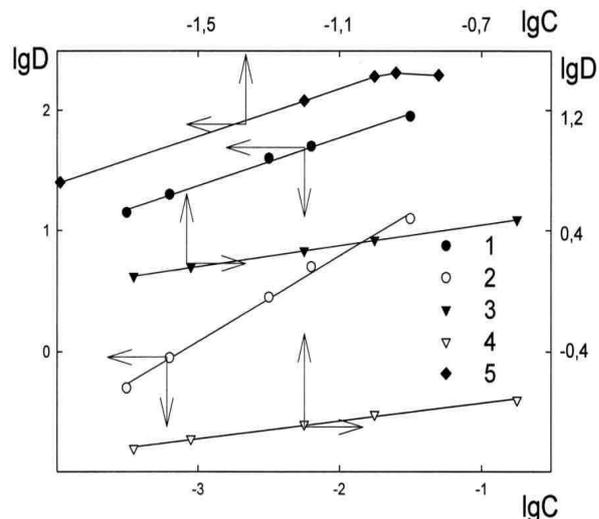


Рис.2. Экстракция европия растворами ПМ в зависимости от концентрации ТФФО (1,2); ТБФ (3,4) и МГК (5). рН - 6,5

Исходные концентрации, моль/л: ПМ=1,0·10⁻³; АА = 1,85(2,3); Еu³⁺ = 6,6·10⁻³;

Экстракция европия из растворов с ПМ раствором ОС в бензоле происходит с той же эффективностью, что и бензолом: коэффициенты распределения в этих системах имеют примерно равные значения (табл.). Такое влияние МГК и ОС на коэффициенты распределения европия может быть обусловлено целым рядом причин, например, влиянием на диэлектрические свойства органической фазы, возможностью взаимодействия ОС с ПМ, взаимодействием с экстрагируемым комплексом, который, если принять во внимание состав кристаллических пиромеллитатов европия, гидратирован. В присутствии МГК за счет сольватации будет наблюдаться уменьшение гидратации экстрагирующегося комплекса, что, как известно, увеличивает коэффициенты распределения металлов и европия в частности [9]. Коэффициенты распределения европия увеличиваются также при экстракции из хлоридных растворов в присутствии ПМ бензольными растворами ДФГА, ТФФО и ДП по сравнению с экстракцией бензолом (табл., рис. 2; 3).

Тангенс угла наклона зависимости lgD от lgL для ТФФО, ДП и ДФГА приближается к 0,5; 0,5 и 1,0 соответственно.

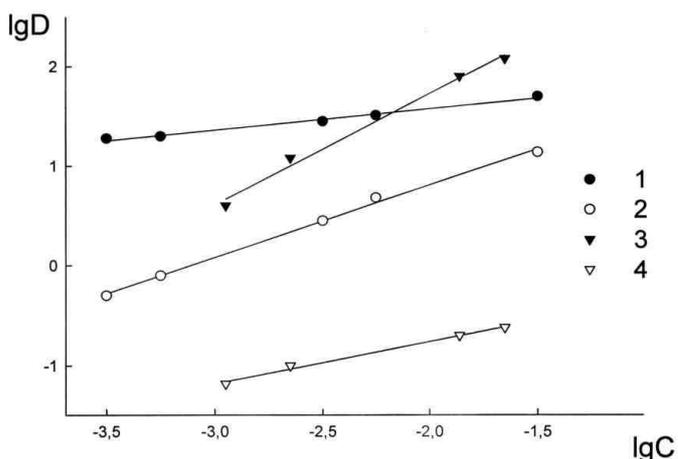


Рис. 3. Экстракция европия бензольными растворами ПМ в зависимости от концентрации ДП (1,2) и ДФГА (3,4). Исходные концентрации, моль/л: ПМ=1,0·10⁻³; Eu³⁺ = 6,6·10⁻³; pH - 5 (2,4); pH - 6,5 (1,3)

Дополнительные данные о комплексообразовании европия с вышеперечисленными лигандами и о переходе этих комплексов в органическую фазу были получены при изучении спектрально-люминесцентных свойств иона Eu³⁺ в экстрактах. Спектры люминесценции экстрактов при 77К отличаются незначительной диффузностью, обусловленной влиянием растворителя – бензола или гексана -, что позволяет корректно использовать их для интерпретации состава экстрактов. Для всех экстрактов с ПМ регистрируется характерная для иона Eu³⁺ люминесценция в области ⁵D₀-⁷F_j (j = 0,1,2) переходов, максимум которой приходится на ⁵D₀ - ⁷F₂ переход. Причем, характер расщепления штарковских компонент – единичная линия, соответствующая переходу ⁵D₀ - ⁷F₀ и три компоненты перехода ⁵D₀ - ⁷F₁ - во всех экстрактах европия, свидетельствует об извлечении в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений. Для бензольных или гексановых экстрактов с нейтральными лигандами – ФЕН, ДФГА, ТФФО, ДП, ТГМАМ - наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции по сравнению с экстрактом, полученным при экстракции европия в присутствии ПМ бензолом или гексаном, а также растворами МГК и ОС в бензоле или гексане. Спектры люминесценции последних экстрактов по характеру расщепления линий ⁵D₀ - ⁷F_j переходов схожи между собой, наблюдаются незначительные изменения ширины полос переходов, связанные, скорее всего, с влиянием МГК и ОС, сольватирующими экстрагирующиеся комплексы, но не изменяющими ближайшего окружения иона Eu³⁺ в экстрактах. Сравнительный анализ спектральных характеристик экстрактов при 77К, полученных при экстракции европия бензолом (гексаном) и бензольными (гексановыми) растворами нейтральных лигандов из водных растворов в присутствии ПМ, и кристаллических полядерных образцов [5, 10] соответствующих комплексов показывает сходство в характере расщепления полос переходов ⁵D₀ - ⁷F_j и интенсивности линий по переходам и внутри переходов ⁵D₀ - ⁷F_j.

Многообразие взаимодействий в обсуждаемых экстракционных системах, а также возможность образования в органической фазе в присутствии пиромеллитовой кислоты полядерных соединений, как было показано в [5, 10] для кристаллических разнолигандных пиромеллитатов европия, обуславливает трудности в определении состава экстрагирующихся комплексов, но, несмотря

на это, были выделены из экстрактов трис-хелаты европия с ПМ и нейтральными лигандами – ФЕН и ТГМАМ, вводимыми в водную фазу. Из экстрактов по данным методов элементного анализа выделены комплексы следующего состава: $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{L})_m$, где L – ФЕН или ТГМАМ; $m = 1; 2; 3$. Молекулярные массы полученных полиядерных соединений, рассчитанные по содержанию концевых групп, имеют значения $(7-15) \cdot 10^3$. Сравнение ИК и люминесцентных спектров полученных из экстрактов комплексов с данными ИК и люминесцентной спектроскопии комплексов с ПМ и нейтральными лигандами, исследованных в [5, 10], указывает на вхождение ФЕН и ТГМАМ в структуру комплексов. В ИК спектре всех полихелатов $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{ФЕН})_m$, в которых принимает значения от 1 до 3, присутствуют полосы поглощения в интервале $1250 - 950 \text{ см}^{-1}$, обуславливаемые деформационными колебаниями СН-групп и колебаниями колец фенантролина. Указанные полосы поглощения отсутствуют в ИК спектрах комплексов $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{ТГМАМ})_m$. В ИК спектрах последних присутствуют полосы в области частот валентных колебаний OH^- и NH_2^- - групп в интервале $3300-3600 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность люминесценции кристаллических разнолигандных комплексов европия значительно выше, чем экстрактов соответствующих комплексов, что вполне объяснимо и связано с влиянием растворителя, обуславливающим рост безызлучательных потерь. Следует отметить идентичность характера расщепления штарковских компонент иона Eu^{3+} , положений полос $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов и распределения интенсивностей линий соответствующих разнолигандных комплексов и их экстрактов. Наибольшим квантовым выходом обладают разнолигандные комплексы европия с ПМ с 1,10-фенантролином, а также содержащий этот комплекс экстракт, как и экстракт разнолигандного комплекса европия с ПМ и ДП. Распределение энергии излучения по переходам $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ и отдельным линиям внутри переходов в спектрах люминесценции изучаемых соединений с фенантролином состава $[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3](\text{ФЕН})_m$ или ТГМАМ состава $[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3](\text{ТГМАМ})_m$ (где $m = 1; 2; 3$) существенно не меняется, что свидетельствует о подобии ближайшего окружения ионов европия в этих соединениях. Однако при изменении количества молекул ФЕН или ТГМАМ (от 1 до 3) в составе элементарного звена полихелата происходит перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменение величин расщепления штарковских компонент термов $^5\text{F}_2$ и $^5\text{F}_1$ иона Eu^{3+} , а также увеличение относительной интенсивности люминесценции.

Таким образом, экстракты европия с ПМ могут быть с успехом использованы для синтеза индивидуальных люминесцирующих полиядерных разнолигандных комплексных соединений европия с пиромеллитовой кислотой и нейтральными лигандами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионова Г.В. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 601.

2. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 295 с.
3. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига. 2006. 288 с.
4. Lis S., But S., Meinrath G. // J. alloys. compounds. 2006. V. 408. № 2-3. P. 958.
5. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н., Щукина И.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 350.
6. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И., Гарновский А.Д., Осипов О.А. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-на-Дону: Ростов. ун-т, 1980. 296 с.
7. Захарова Г.С, Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 7. С. 651.
8. Щелоков Р.Н. // Вестн. АН СССР. 1986. № 10. С. 50.
9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Соппа И.В. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 4. С. 701.
10. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Петроченкова Н.В., Лифар Л.И. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 1957.
11. Hasegawa Y., Yamazaki N., Usui S., Chopin G.R. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. V. 63. № 10. P. 2169.
12. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Грищенко Д.Н. // Хим. технология. 2004. № 4. С. 32.
13. Zhang J.-J., Wang R.-F., Liu H.-M. // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 66. № 2. P. 431.
14. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Петроченкова Н.В. // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 10. С. 1377.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ-90 ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

Шаповалов В.В., Мельниченко Н.А., Нерозин Н.А., Ткачев С.В., Тогаева Н.Р.,
Хамьянов С.В.

ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И.Лейпунского, Обнинск

Y-90 RECOVERY BY EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR MEDICAL PURPOSES

V.V.Shapovalov, N.A.Melnichenko, N.A.Nerozin, S.V.Tkachev, N.R.Togaeva,
S.V.Khamyanov

SSC RF – Institute for Physics and Power Engineering named after A.I.Leypunsky, Obninsk, E-mail hotlab@ippe.ru

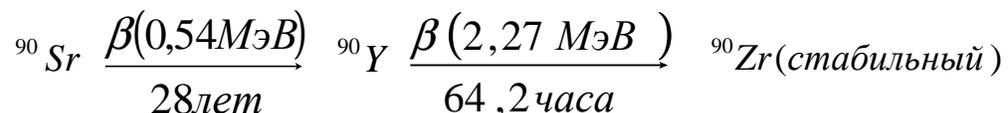
Method of Y-90 recovery from its equilibrium mixture with Sr-90 is described. The method is based on extraction-chromatographic separation of Sr-90 and Y-90 in the columns filled with solid extracting agent based on di-2-ethylhexilphosphoric acid. Y-90 further purification is carried out by its sorption on the column with yttrium-specific sorbent based on octyl(phenil)-N-N-di-isobutylcarbamoylmethyl-phosphine oxides in tributyl phosphate, and then on cation exchange resin. The process is implemented in nitric acid, which contrary to hydrochloric acid, does not cause heavy corrosion of equipment made of stainless steel, and so simplifies the end product purification from inactive impurities-cations.

Technical specifications of the end product are presented showing it can be applied in medicine.

Введение

Иттрий-90 является одним из перспективных радионуклидов для использования в ядерной медицине. Это обусловлено достаточно удобными с точки зрения терапевтического применения ядерно-физическими характеристиками радионуклида: иттрий-90 является чистым β -излучателем с максимальной энергией β -частиц 2,27 МэВ и периодом полураспада 64,2 часа. Известны такие направления применения иттрия-90 для терапевтических целей как радиоиммунотерапия злокачественных опухолей мечеными иттрием-90 моноклональными антителами (опухоль яичников, толстой кишки [1]), терапия опухолей кожи, молочной железы и т. д. с помощью меченых иттрием-90 небелковых соединений [2], терапия опухолей печени, ревматоидных артритов и т. д. радиоколлоидами, мечеными иттрием-90 [3].

Иттрий-90 образуется в результате распада стронция-90 (который, в свою очередь, является продуктом деления урана) по следующей схеме:



Основной проблемой для безопасного клинического применения иттрия-90 является его максимально возможная очистка от стронция-90, который может накапливаться в скелете и вызывать депрессию костного мозга.

Другая проблема – необходимость глубокой очистки иттрия-90 от неактивных примесных катионов, которые могут конкурировать с ним во время процесса мечения иттрием-90 различных субстратов, в частности моноклональных антител.

В литературе описано значительное количество методов получения препарата на основе иттрия-90, которые основаны на разделении равновесной смеси стронция-90 и иттрия-90 путем осаждения, йонного обмена, жидкостной экстракции и различных форм хроматографии.

В [4] предлагается разделять стронций-90 и иттрий-90 путём осаждения иттрия-90 в качестве фосфата. Однако этот процесс требует добавления неактивного иттрия, что серьезно снижает удельную активность препарата и делает невозможным его использование в ряде областей применения, например, для мечения моноклональных антител.

Имеются работы, в частности [5], в которых предлагается элюировать иттрий-90 с катионообменных колонок с сорбированным на них стронцием-90. Поскольку в результате радиолитического распада катионообменной смолы ее емкость постепенно уменьшается, возможен проскок стронция-90. Полученный таким образом иттрий-90 не может быть использован для терапевтических целей из-за высокого содержания стронция-90.

Примерами использования жидкостной экстракции для разделения равновесной смеси стронция-90 и иттрия-90 являются работы [1,6,]. В них стронций-90 и иттрий-90 разделяют путем экстракции иттрия-90 ди-2-этилгексилфосфорной кислотой с последующей очисткой конечного продукта на анионообменной смоле от неактивных примесей, в первую очередь от железа, поскольку катионы железа сильно конкурируют с катионами иттрия-90 за места связывания при мечении иттрием-90 различных субстратов. Недостатком этих работ является то, что очистка иттрия-90 на анионообменной смоле требует применения соляной кислоты, которая вызывает коррозию оборудования из нержавеющей стали (манипуляторы, внутренняя поверхность горячих камер и боксов). Это плохо само по себе, а с другой стороны возможно загрязнение иттрия-90 продуктами коррозии, в первую очередь железом.

В работе [7] большая часть стронция-90 предварительно осаждается в виде нитрата концентрированной азотной кислотой с последующими фильтрацией или центрифугированием осадка. Дальнейшее разделение оставшегося стронция-90 и иттрия-90 проводится на иттрий-селективной экстракционно-хроматографической колонке, в которой используется алкилфосфоновая или диалкилфосфоновая кислота, нанесенная на полимерный носитель. Недостатками этого способа являются разбавление (как минимум в 10 раз) материнского стронция-90 неактивным стронцием, что может привести к загрязнению стронцием конечного продукта, использование процесса фильтрации или центрифугирования, которые трудно реализовать в условиях горячей камеры или тяжелого бокса и которые чреваты большими потерями исходного стронция-90, а также предпочтительное использование соляной кислоты.

Экстракционная хроматография используется также в работе [8], в которой разделение смеси стронция-90 и иттрия-90 осуществляется посредством пропускания азотнокислого раствора через серию стронций-селективных экстракционно-хроматографических колонок (ди-трет-бутилциклогексано-18-краун-6 на носителе полиакрилатной структуры) и последующей доочисткой полученного иттрия-90 на иттрий-специфической экстракционно-хроматографической колонке: (октил(фенил)-N-N-диизобутилкарбамоилметилфиноксид в трибутилфосфате на твердом носителе

полиакрилатной структуры). Несмотря на то, что данный способ позволяет реализовать процесс только на основе азотной кислоты, он имеет существенный недостаток, который состоит в том, что для разделения стронция-90 и иттрия-90 используется экстракционно-хроматографические колонки, которые обладают низкой эффективностью, поэтому для достаточно удовлетворительного разделения требуется не менее трех таких колонок, причем технологическая схема процесса довольно сложная.

Еще один вариант экстракционно-хроматографического разделения стронция-90 и иттрия-90 рассматривается в работе [9]. Для этого используются колонки, заполненные твердым экстрагентом, который представляет собой ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, нанесенную на твердый носитель из фторопласта-4. Этот метод достаточно эффективен. Последовательное разделение на двух колонках позволяет получить иттрий-90 с содержанием стронция-90 $10^{-4} \div 10^{-5}$ %. Недостатком такого подхода является то, что в нем не предусматривается дальнейшая очистка полученного иттрия-90 от неактивных примесных катионов, а также от органических примесей, в частности ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, которая может смываться с колонок во время процесса выделения иттрия-90. Определенным недостатком является использование соляной кислоты, хотя разделение стронция-90 и иттрия-90 в этом процессе может быть осуществлено и с использованием азотной кислоты.

В работах [10,11] описано разделение стронция-90 и иттрия-90 с помощью полупротивоточной экстракции. Основным достоинством этих методов является быстрота, однако чистота получаемого продукта является недостаточной.

Перед авторами стояла задача разработать вариант получения препарата на основе иттрия-90 с высокой степенью очистки как от неактивных примесных катионов и исходного стронция-90, так и от следов соединений, которые попадают в конечный продукт во время процесса разделения стронция-90 и иттрия-90. В его основу был положен принцип экстракционной хроматографии для разделения смеси стронция-90 и иттрия-90, а также очистки иттрия-90 от неактивных примесных катионов, с последующей очисткой конечного продукта на катионообменной смоле.

Экспериментальная часть

В качестве твердого экстрагента для разделения стронция-90 и иттрия-90 была использована ди-2-этилгексилфосфорная кислота, нанесенная на сополимер стирола и дивинилбензола. Последующая очистка иттрия-90 от неактивных примесных катионов осуществляется на твердом экстрагенте, который представляет собой октил(фенил)-N-N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид в трибутилфосфате на твердом носителе полиакрилатной структуры (RE Resin фирмы EiChrom). Достоинством такого варианта является то, что он может быть полностью реализован в азотнокислой среде, которая, как уже отмечалось, в гораздо меньшей степени вызывает коррозию оборудования из нержавеющей стали.

Схема процесса выделения и очистки иттрия-90 представлена на рис.1.

Равновесную смесь или близкую к равновесию смесь стронция-90 и иттрия-90 в $0,1 \div 0,5$ М азотной кислоте подавали на экстракционно-

хроматографическую колонку 1 заполненную твердым экстрагентом на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. На этой колонке сорбировался иттрий-90, а раствор, содержащий стронций-90, собирался на выходе из колонки. Затем колонку промывали 0,1÷0,5 М раствором азотной кислоты. Промывной раствор собирали в емкость уже содержащую пропущенный через колонку исходный раствор стронция-90. После этого иттрий-90 десорбировали 4÷10 М азотной кислотой.

Десорбат упаривали досуха, и сухой остаток растворяли в 0,1÷0,5 М растворе азотной кислоты.

Полученный раствор подавали на колонку 3, также заполненную твердым экстрагентом на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. На этой стадии происходила очистка иттрия-90 от остатков стронция-90. Промывку колонки и десорбцию иттрия-90 осуществляли так же, как описано выше, за исключением того, что промывной раствор удаляли в спецканализацию. Все описанные выше операции проводили в горячей камере.

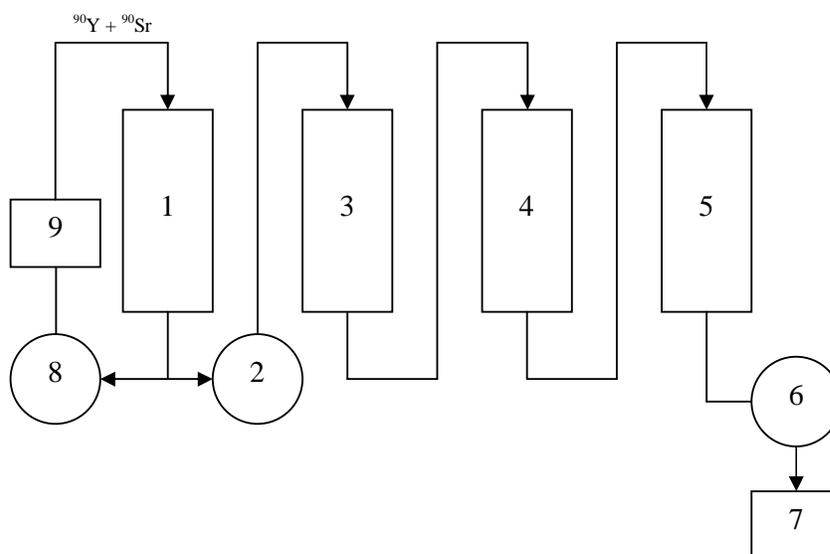


Рис.1. Схема процесса выделения и очистки иттрия-90: 1 – разделение равновесной смеси стронция-90 и иттрия-90 на экстракционно-хроматографической колонке на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты; 2 – корректировка кислотности и объемной активности раствора иттрия-90; 3 – очистка раствора иттрия-90 от следов стронция-90 на второй экстракционно-хроматографической колонке на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты; 4 – очистка раствора иттрия-90 от неактивных примесных катионов на иттрий-специфической экстракционно-хроматографической колонке с RE Resin; 5 – очистка раствора иттрия-90 от органических примесей и неактивных примесных катионов на колонке с катионообменной смолой Dowex 50W; 6 – корректировка объема и кислотности раствора иттрия-90; 7 – фасовка и упаковка готового продукта; 8 – объединение растворов со стронцием-90, корректировка объема и кислотности, разложение следов органических примесей; 9 – выдержка раствора стронция-90 до накопления иттрия-90.

Полученный раствор иттрия-90 передавали в тяжелый бокс со шпаговыми манипуляторами для дальнейшей очистки. Здесь раствор подавали на колонку 4, заполненную иттрий-специфическим сорбентом RE Resin. На этой колонке

иттрий-90 очищали от основного количества неактивных примесных катионов, а также дополнительно от следов стронция-90. Колонку промывали 2÷10 М раствором азотной кислоты, после чего иттрий-90 десорбировали 0,05÷0,5 М раствором азотной кислоты или дистиллятом.

Десорбат подавали на колонку 5 с катионообменной смолой Dowex 50W для дальнейшей очистки от неактивных примесных катионов, а также от следов органических соединений, которые могут быть смыты с трех первых колонок. Промывку колонки осуществляли 0,05÷0,5 М раствором азотной кислоты, а десорбцию иттрия-90 – 4÷10 М раствором азотной кислоты.

Заключительная стадия перед фасовкой и упаковкой препарата – кондиционирование раствора иттрия-90 по кислотности и объемной активности, для чего раствор упаривали досуха и сухой остаток растворяли в требуемом объеме соляной или азотной кислоты необходимой концентрации.

Раствор стронция-90 после выделения иттрия-90, объединенный с промывным раствором первой колонки, упаривали досуха. Сухой остаток обрабатывали 12 М азотной кислотой и перекисью водорода при нагревании для разложения органических примесей. Затем раствор снова упаривали досуха, и сухой остаток растворяли в 0,1÷0,5 М растворе азотной кислоты.

Полученный раствор стронция-90 оставляли для накопления иттрия-90. Равновесное количество иттрия-90 образуется через две недели.

Содержание в растворах иттрия-90 и стронция-90 определяли с помощью β-спектрометрии. Разделение иттрия-90 и стронция-90 для анализа пробы продукта на присутствие стронция-90 проводили посредством бумажной хроматографии на ди-2-этилгексилфосфорной кислоте. Определение содержания неактивных примесей в растворах иттрия-90 проводили атомно-эмиссионным методом.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по выделению иттрия-90 представлены в табл.1, а в табл.2 приведены типичные результаты атомно-эмиссионного анализа на содержание неактивных примесных катионов в растворе иттрия-90, которые лимитируются Государственной фармакопеей [12].

В табл.1 результаты приведены на момент выделения иттрия-90.

Как уже отмечалось, одним из направлений применения иттрия-90 является радиоимунотерапия опухолей с мечеными моноклональными антителами.

Таблица 1. Результаты экспериментов по выделению ^{90}Y

№ эксперимента	Активность исходного раствора по ^{90}Sr , Ки	Активность конечного продукта по ^{90}Y , Ки	Чистота продукта по ^{90}Sr , Ки ^{90}Sr /Ки ^{90}Y	Выход ^{90}Y , %
1	5	3,2	$2,04 \cdot 10^{-8}$	64
2	5	3,5	$2,28 \cdot 10^{-8}$	70
3	5	3,6	$1,08 \cdot 10^{-8}$	72

Таблица 2. Результаты атомно-эмиссионного анализа проб ⁹⁰Y

Элемент	Содержание, мкг/мл
Pb	0,8
Mn	0,01

Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Sb, Sn, Te, Zn – не обнаружены.

Технология мечения радионуклидами металлов предполагает использование бифункциональных хелатов, молекулы которых ковалентно связываются с белками за счёт наличия реакционноспособной функциональной группы, которая может реагировать с аминокислотной цепочкой белка и хелатной группы для связывания иона металла.

Для изучения возможности применения получаемого нами иттрия-90 для мечения белковых молекул, проводили реакцию включения иттрия-90 в хелатную группу соединения ДОТАТОК. Структурные формулы 1,4,7,10-тетраазоциклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислоты (ДОТА) и её производного ДОТАТОК приведены на рис.2 и 3.

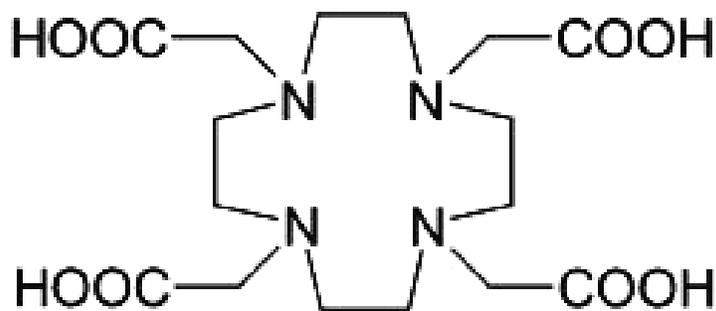


Рис.2. Структурная формула 1,4,7,10-тетраазоциклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислоты (ДОТА)

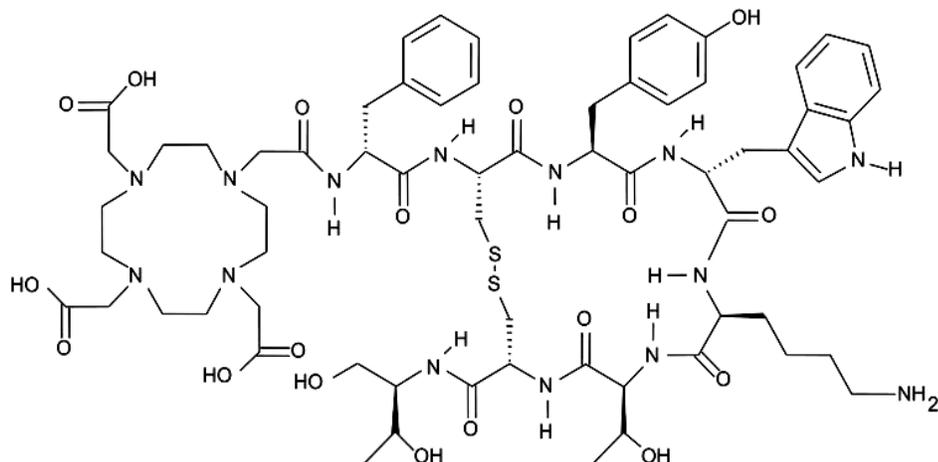


Рис.3. Структурная формула ДОТАТОК.

Условия проведения реакции и соотношение компонентов следующие: ДОТАТОК – 25 мкг и 50 мкг, иттрий-90 в 0,05 М растворе соляной кислоты – 1 ГБк, буферный раствор 0,2 М ацетат натрия. Объём реакционной смеси ~100 мкл, рН раствора 5,2. Раствор инкубировали на водяной бане в течение 30 минут.

Из охлаждённого раствора наносили аликвоту на пластину из силикагеля (Silica gel 60) и проводили хроматографию, используя в качестве неподвижной фазы 0,1 М раствор цитрата натрия.

Готовую хроматограмму просушивали, радиоавтографировали, (рис.4) разрезали на фрагменты и определяли распределение активности иттрия-90 по хроматограмме.

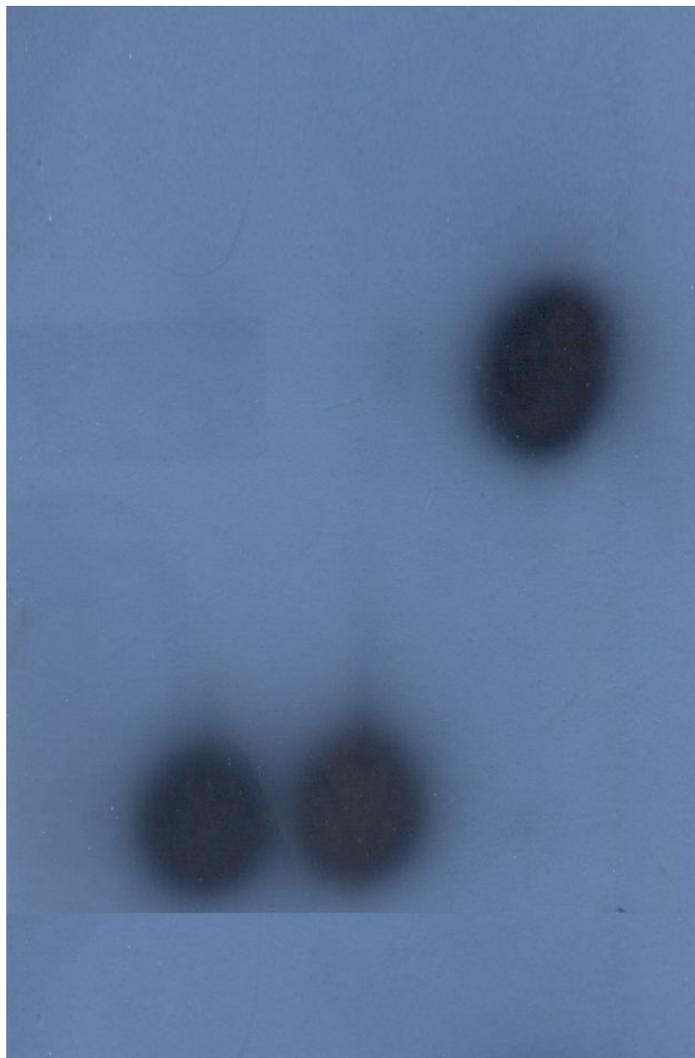


Рис.4. Фотографическая метка тонкослойной хроматограммы смеси ДАТОС –иттрий-90: левое пятно – 50 мкг ДАТОС + 1 ГБк иттрия-90; среднее пятно – 25 мкг ДАТОС + 1 ГБк иттрия-90; правое пятно – чистый иттрий-90.

Рассчитывали количество иттрия-90, включённого в хелатный комплекс относительно общего количества взятого изотопа. Результаты экспериментов приведены в табл.3.

Таблица 3. Результаты экспериментов по включению иттрия-90 в хелатный комплекс с ДОТАТОК (% включения иттрия-90)

№п/п	Количество ДОТАТОК	
	50 мкг	100 мкг
1	98	95
2	97	91
3	95	93
4	94	89
5	95	88

Активность иттрия-90 составляет 1 ГБк во всех случаях.

Как видно из полученных результатов, включение иттрия-90 в большинстве случаев превышает 90%, что позволяет надеяться на улучшение этого показателя в последующих экспериментах.

Таким образом, в ГНЦ РФ-ФЭИ создан участок по производству иттрия-90. Достигнутый уровень чистоты продукта по содержанию активных и неактивных примесей позволяет надеяться что он найдёт применение в различных областях ядерной медицины.

Список литературы

1. *Bray L., Wester D.* // US Pat. 5512256, 1996.
2. *Приказ Минздрава СССР* от 10.04.1980 №369 «О разрешении к медицинскому применению новых радиофармацевтических препаратов».
3. *Злоказов С.Б., Джанелидзе А.А.* // АТОМЭКСПО2011, Москва, 6-8 июня 2011 г.
4. *Kanapilli G.M., Newton G.J.* // Int. J. Radiat. Isot. 1971. V. 22. P. 567-575.
5. *Chinol M., Francheschini R., Lunchi F.* // US Pat. 5902566, 1999.
6. *Wike J.S., Guyer C.E., Ramey D.W. et al* // J. Appl. Radiat. Isot. 1990. V. 41. P. 861-865.
7. *Horwitz F., Hines J.* // US Pat. 6309614, 2001.
8. *Horwitz F., Dietz M.* // US Pat. 5368736, 1994.
9. *Малинин А.Б., Курчатова Л.Н., Троянова И.Н. и др.* // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 4. С. 500-505.
10. *Шаповалов В.В., Нерозин Н.А., Сметанин Э.Я.* // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 5. С. 443-445.
11. *Кодина Г.Е., Корпусов Г.В., Филянин А.Т.* // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 1. С. 61-64.
12. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. Вып.1. Общие методы анализа. М.: Медицина, 1987. С.332.

ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА КАК ИСТОЧНИК ВАНАДИЯ

Цыганкова М.В., Букин В.И., Лысакова Е.И., Смирнова А.Г.

*Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В.Ломоносова (МИТХТ им. М.В.Ломоносова), Москва, Россия*

THE ASHES OF FUEL OIL COMBUSTION OUT OF HEAT-ENGINEERING POWER STATIONS AS THE SOURCE OF VANADIUM

Tsygankova M.V., Bukin V.I., Lisakova E.I., Smirnova A.G.

*Moscow State University of Fine Chemical Technologies by M.V. Lomonosov (MITHT),
Moscow*

The modes of vanadium recovery from vanadium-containing ashes of foreign heat-engineering power stations were established. It is shown that there is no single approach to direct vanadium recovering from various ashes. The own leaching mode was established for each ash depending on its chemical and phase compositions. The principle technological scheme of vanadium recovery from ashes was developed. The extraction of vanadium from the leaching solution by N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)-bb-dihydroxyethylamin (NBEA-0) is carried out, and the extent of extraction of vanadium(V) is about 92%. The separation of vanadium from iron(III) is established on the re-extraction point.

Существенные запасы ванадия сосредоточены в сырой нефти и нефтеносных песках, битуминозных сланцах, фосфатных породах и др. В мире возрастает роль техногенного сырья для получения ванадия из продуктов нефтепереработки, шлаков и зол.

В нефтях выявлены различные типы соединений ванадия и никеля. Наиболее изученными из них являются металлопорфирины, в молекулах которых комплексно (в виде хелатов) связаны ванадильные группы V=O или атомы Ni. По современным оценкам металлопорфириновые комплексы включают от 3 до 50% от суммы содержащихся в нефти атомов V и Ni. Нефтяные ванадил- и никельпорфирины имеют средние эмпирические формулы $C_{32}H_{32}N_4VO$ и $C_{32}H_{32}N_4Ni$ [1].

К таким нефтям относятся нефти отечественных месторождений Урало-Волжского района и Западной Сибири. Так, в добываемых ежегодно 300 млн. т. туменской нефти содержится около 4200 т. ванадия, в нефтяных запасах Орландского и Ромашкинского месторождения (Волго-Уральский регион) – около 7000 т. ванадия. Нефть Каражанбасского, Северо-Бузучанского и Талгызтюбанского месторождений (Мынгышлак, Казахстан) уникальна – в одной тонне содержится более 250 г. ванадия [2]. При сжигании или переработке нефти и нефтепродуктов концентрация ванадия в кубовом остатке или золах возрастает в 100-1000 раз. При переработке нефти металлорганические соединения ванадия и никеля концентрируются в тяжелых фракциях, гудроне, коксе и мазуте, и переходят в золу, при сжигании этих нефтепродуктов. Содержание ванадия в золах (15–28% V_2O_5) во много раз превышает содержание его в рудах (0,2–0,4% V_2O_5) [2, 3]. Из нефтяных отходов ванадий получают в Японии, США, Канаде, Швеции. В настоящее время доля ванадийсодержащего мазута в производстве энергии на ТЭС в России составляет 13%, что соответствует 7 млн.т/год [4]. К настоящему времени в

России накопленные продукты сжигания мазута содержащие от 1 до 20% V_2O_5 составляют более 100 млн.т. [6]. Использование отходов ТЭС для получения V_2O_5 является экономически и экологически обоснованной задачей.

Так как состав зольных остатков меняется в зависимости от состава используемого горючего сырья, способа его сжигания, типа режима работы котлоагрегатов, места сбора золы, реагента, используемого для нейтрализации обмывочных вод ТЭС, золы имеют различный химический состав и требуют различных технологий переработки. По содержанию V_2O_5 золы подразделяются на две основные группы до 10% V_2O_5 – бедные, свыше 10% V_2O_5 – богатые [3].

В настоящей работе исследована возможность извлечения, концентрирования и отделения ванадия от сопутствующих элементов из сульфатных растворов выщелачивания зол ТЭС азотсодержащими реагентами фенольного типа, таких как N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0).

Для извлечения ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута нами были проведены исследования выщелачивания нескольких образцов зол (таблица 1) различными выщелачивающими реагентами (таблица 2). Полученные данные показали, что все золы имеют высокое содержание ванадия 24 – 50 % (V_2O_5). В отличие от традиционного сырья – конверторного ванадийсодержащего шлака исследуемые золы содержат повышенные количества углерода 1,85 – 8,2 % и значительные количества серы 4,6 – 8,2 %.

Таблица 1. Химический анализ образца золы (%).

№ образца	V_2O_5	Ni	Fe	Si	Ca	Mg	Cr	Mn	Ti	P	Al	Ga	S	C	H
1	33,7	4,6	19,2	4,1	0,3	1,8	1,5	0,39	0,4	0,06	1,00	–	6,47	2,6	–
2	50,03	4,7–5,0	1,0	0,1	0,02	1,0	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,02	$8 \cdot 10^{-3}$	4,6	8,2	0,86
3	24,0	2,14–3,1	1,0–1,27	0,2	0,02	0,1	0,04	0,01	0,02	0,1	0,1	$7 \cdot 10^{-3}$	16,0	1,85	1,88

Таблица 2. Выщелачивание образцов золы

Образец золы	Влажность, %	Выщелачивающий агент	Т:Ж	Время, мин.	Т, °С	E_v , %	E_{Ni} , %	E_{Fe} , %	Выход остатка от выщелачивания, %
№1	22,7	H_2O	1:4	30	60–80	3,1	62,0	—	—
		0,05 М H_2SO_4	1:4	30	60–80	31,8	78,5	—	67,1
№2	32,2	H_2O	1:4	30	60–80	1,3	55,4	—	94,8
		0,05 М H_2SO_4	1:4	30	60–80	17,5	68,0	—	83,8
		0,05 М $H_2SO_4 + H_2O_2$	1:4	30	60–80	32,3	92,3	—	36,3
№3	10,4	H_2O	1:6	60	90	58,7	66,9	61,4	5,70
		0,05 М H_2SO_4	1:6	60	90	58,9	80,7	60,9	5,61
		$H_2O + H_2O_2$ (30% изб.)	1:6	60	90	58,8	78,1	80,5	12,17
		0,05 М $H_2SO_4 + H_2O_2$ (30% изб.)	1:6	60	90	72,1	80,4	81,5	10,45

Так горячая вода при температуре 60–90°C хорошо выщелачивает ванадий и никель из образца №3: степень извлечения составляет соответственно 58,7 и 66,9%, при этом образуются растворы с рН 1,30. Из других образцов зол ванадий горячей водой практически не извлекается – всего 1 – 3%. Переход от водного выщелачивания к сернокислотному позволяет существенно поднять степень извлечения, как ванадия, так и никеля для образцов золы №1 и №2 до 31,8 и 17,5% соответственно. Выщелачивание протекает трудно, поскольку часть ванадия в золе, вероятно, присутствует в виде V_2O_3 , который в серной кислоте не растворяется. Поэтому для перевода ванадия в раствор и увеличения степени его извлечения требуется введение окислителя на стадии выщелачивания золы.

В качестве окислителя на основании литературных данных [3] и сравнения окислительно–восстановительных потенциалов системы $V(3+) - V(5+)$ и известных окислителей [6] нами были установлены соединения, которые можно использовать для окисления $V(III)$: H_2O_2 , $KClO_3$ и $Na_2S_2O_8$. Однако, использование двух последних окислителей приведет к значительному загрязнению ванадийсодержащих растворов катионами щелочных металлов, поэтому в качестве окислителя для наших условий был выбран пероксид водорода, который позволяет окислить ванадий до $V(5+)$ и не вносит загрязнений в оборотные растворы.

Дальнейшие исследования по извлечению ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута проводили на образце золы №3.

Выщелачивание золы ТЭС осуществляли 0,05 М раствором H_2SO_4 в присутствии окислителя H_2O_2 и температуре 90°C в течение 60 минут, при соотношении Т:Ж:=1:6. Количество вводимого пероксида водорода рассчитывали исходя из того, что весь ванадий находился в степени окисления +3, с 30% избытком. Осадок от выщелачивания составил 12 – 15% от массы исходной твердой золы. Степень извлечения ванадия в раствор составила $E_V=72\%$, $E_{Ni}=80\%$, $E_{Fe}=81\%$.

На основании ранее проведенных исследований по экстракции ванадия (V) растворами НБЭА-0 известно, что максимум экстракции металла находится в области рН 3-5, а коэффициент распределения ванадия составляет >220. Методом сдвига равновесия установлен состав экстрагируемых соединений ванадия. Соотношение $V(V)$: НБЭА-0 в экстрагируемых соединениях при концентрации металла в растворе $9,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет 1, а при $98,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л 2,5:1. Полученные данные были подтверждены изотермами экстракции ванадия.

Для извлечения ванадия из полученных растворов выщелачивания зол ТЭС был применен высокопроизводительный процесс жидкостной экстракции. В качестве экстрагента был использован 0,4 М раствор НБЭА-0 в октанол, $V_o:V_v=1:1$. Степень извлечения $V(V)$ в органическую фазу составила 92,8% (таблица 3). $Ni(II)$ в этих условиях не экстрагируется.

Таблица 3. Экстракция ванадия 0,4 НБЭА-0 из раствора выщелачивания зол, $V_0:V_B=1:1$

№ опыта	X_V , г/л	Y_V , г/л	X_{Ni} , г/л	Y_{Ni} , г/л	X_{Fe} , г/л	Y_{Fe} , г/л	E_V , %	E_{Ni} , %	E_{Fe} , %
1	1,227	15,819	4,573	0,000	1,414	1,142	92,8	0,0	47,7
2	0,700	14,520	5,197	0,000	0,927	1,355	95,4	0,0	59,4

Дополнительные исследования по влиянию концентрации никеля на экстракцию ванадия показали, что степень извлечения ванадия в присутствии никеля остается на уровне 98%, а никеля 2,3% при увеличении исходной концентрации никеля в растворе с 6,87 г/л до 13,7 г/л, при исходной концентрации ванадия в растворе 11,21 г/л.

Железо (III) при экстракции ванадия из растворов выщелачивания зол извлекается в фазу экстрагента вместе с ванадием, $E_{Fe}=60\%$ т.е. добиться разделения ванадия(V) и железа(III) на стадии экстракции не удастся. Разделение V(V) и Fe(III) осуществляется на стадии реэкстракции. В качестве реэкстрагирующего раствора используют 6 М HCl. При этом реэкстракции железа практически не происходит, поскольку в этих условиях Fe(III) образует анионный комплекс $[FeCl_4]^-$, который экстрагируется НБЭА-0 по анионообменному механизму. Ванадий в этих условиях реэкстрагировался практически полностью – $R_v=97,7\%$, коэффициент разделения V(V) и Fe(III) составляет 183. Реэкстракцию железа из экстракта проводили 0,5 М раствором Na_2SO_4 , $E_{Fe}=82,5\%$.

Гидролитическое осаждение гидратированного пентаоксида ванадия осуществлялось при pH 1,8 – 2,0; температуре 95°C и постоянном перемешивании в течение 2 часов [7]. Степень извлечения ванадия составляет 92,9%. На рисунке 2 изображена предложенная нами принципиальная технологическая схема по выделению V(V) из золы ТЭС от сжигания мазута.

Т.о. проведенные исследования показали, что при использовании экстрагента НБЭА-0 для извлечения ванадия из сернокислых растворов выщелачивания зол от сжигания мазута можно не только извлечь ванадий, но и осуществить его отделение от основных примесей, присутствующих в растворе – никеля и железа.

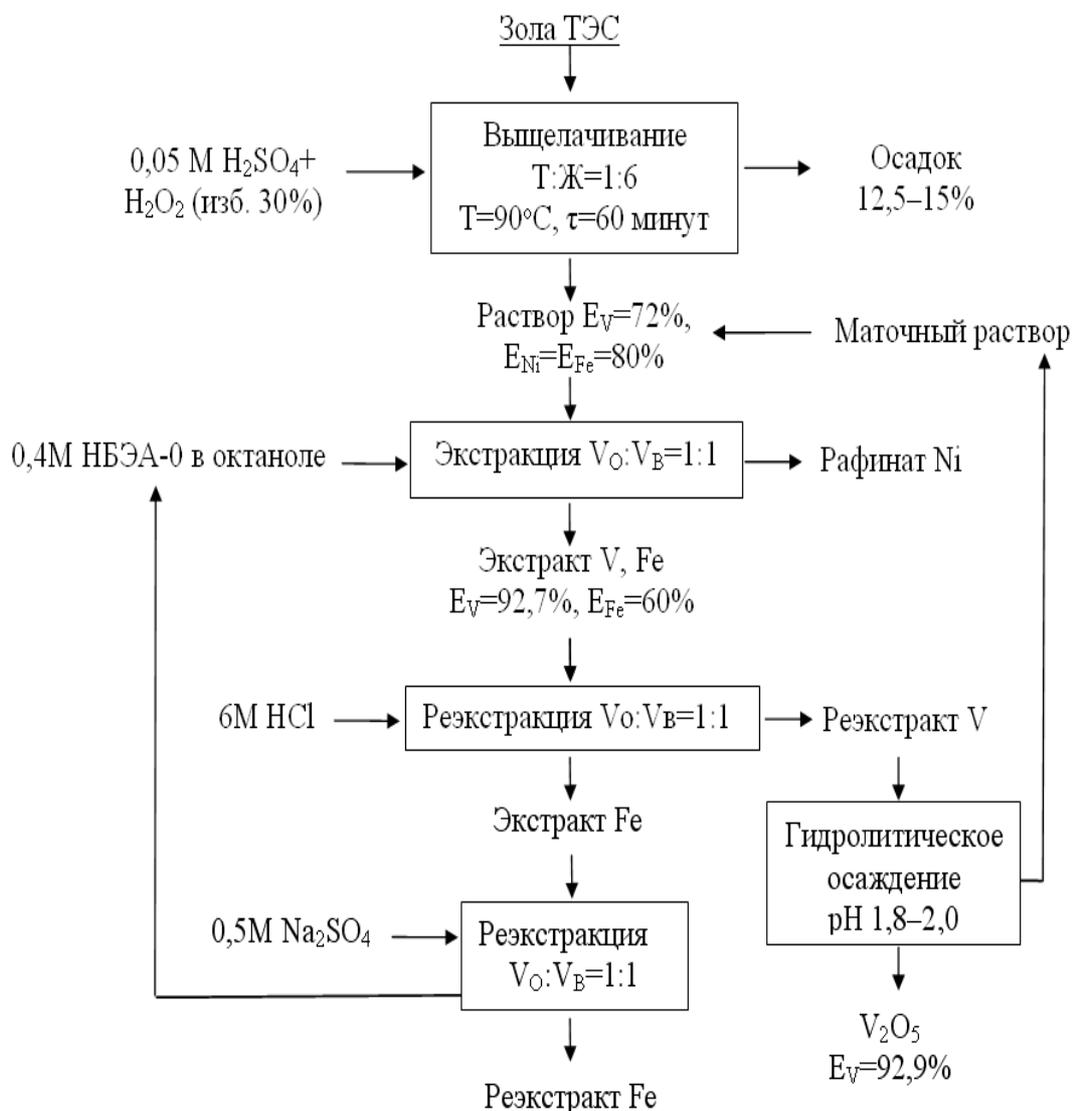


Рисунок 2. – Принципиальная технологическая схема извлечения ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута.

Выводы:

1. Установлены режимы прямого извлечения ванадия из ванадийсодержащих зол. Показано, что единого подхода для прямого извлечения ванадия из различных зол нет. Для каждой золы должен быть свой режим выщелачивания: для образца золы №1: выщелачивание 0,05 М раствором серной кислоты при Т:Ж=1:4 в течение 30 минут при 60-80°C; для образца золы №2 – выщелачивание 0,05 М раствором серной кислоты в присутствии пероксида водорода при Т:Ж=1:4 в течение 30 минут при 60-80°C, для образца золы №3 – выщелачивание 0,05 М раствором серной кислоты в присутствии пероксида водорода при Т:Ж=1:6 в течение 30 минут при 90°C.
2. Разработана принципиальная технологическая схема извлечения V(V) из зол ТЭС от сжигания мазута. Схема обеспечивает 92%-ное извлечение ванадия на стадии экстракции, при этом никель остается в растворе выщелачивания ($E_V = 92,75\%$ и $E_{Fe} = 80,69\%$). Отделение ванадия от железа осуществляется на стадии реэкстракции (6 М HCl) с коэффициентом разделения 183.

Литература:

1. Кунаев, А. М. Металлы в нефтях. Новые нефти Казахстана и их использование / А. М. Кунаев. – Казахской ССР Алма-ата : Наука, 1984. – 448 с.
2. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович [и др.] // Национальная металлургия. – 2003. – № 1. – С. 71–73.
3. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций. Т. П. Сирина [и др.] – Екатеринбург : УрО РАН, 2001. – 238 с. ISBN 5–7691–1211–5.
4. Белосельский, Б. С. Применение присадок многофункционального действия к топочным мазутам, сжигаемым на электростанциях / Б. С. Белосельский // Новое в российской электроэнергетике. – 2005. – № 10. – С. 20 – 25.
5. Никитина, А. Н. Шламовые отходы тепловых электростанций–источники загрязнения атмосферного воздуха и потенциальные ресурсы минерального сырья / А. Н. Никитина, Е. В. Ермакова // Известия ТулГУ. Серия физика. – 2006. – вып. 6. – С. 96 – 111.
6. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1965. – 390 с.
7. Ивакин, А. А. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах / Ивакин, А. А., Фотиев А. А. // Труды института химии УНЦ АН ССР – Свердловск, 1971. – вып. 24. – 191 с.