

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Станкова Анастасия Вадимовна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛАИВАНИЯ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ
ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук и на кафедре аналитической химии и экспертизы ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор химических наук **Леснов Андрей Евгеньевич**

Официальные оппоненты:

Муринов Юрий Ильич, доктор химических наук, профессор, Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (г. Уфа), заведующий лабораторией координационной химии

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (г. Самара), профессор кафедры общей и неорганической химии

Петрова Юлия Сергеевна, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт естественных наук и математики (г. Екатеринбург), доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды

Защита состоится 29 июня 2021 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2249>

Автореферат разослан «___» мая 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Кочетова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Традиционная экстракция, реализуемая в системах вода – несмешивающийся с водой органический растворитель, имеет ряд недостатков, связанных как с пожаро-, взрывоопасностью и высокой токсичностью большинства используемых органических растворителей, так и сложностью концентрирования гидрофильных и диссоциирующих соединений. Основное решение возникающих проблем – замена органических растворителей «зелеными растворителями» (green solvents), которые, помимо минимального отрицательного влияния на окружающую среду и здоровье человека, позволяют значительно расширить возможности метода жидкостной экстракции.

Широкое распространение в экстракции получили поверхностно-активные вещества. Экстракты, образующиеся в системах с ПАВ, содержат значительную концентрацию воды, что позволяет применять подобные системы для концентрирования водорастворимых органических реагентов и их комплексов с ионами металлов, биологически активных веществ и лекарственных средств, а возможность осуществления экстракции при температурах близких комнатной с использованием низкой концентрации высаливателя позволяет извлекать продукты биосинтеза без вреда для продуцирующих микроорганизмов. Кроме того, наличие функциональных групп в ионных ПАВ позволяет повысить эффективность и селективность экстракции ионов металлов за счет комплексообразования, а также существенно снизить стоимость экстракции, вследствие отсутствия необходимости использования дорогостоящих экстракционных реагентов.

Степень разработанности темы. Задача выбора высаливателя и оптимальных температурно-концентрационных параметров процесса является наиболее сложной при разработке экстракционных систем и может решаться с применением физико-химического анализа. В работах А.Е. Леснова, О.С. Кудряшовой, А.М. Елохова с соавторами предложен системный подход к разработке экстракционных систем на основе технических ПАВ, исследованы фазовые равновесия и экстракционная способность более 30 систем вода – ПАВ – неорганическая соль в изотермических и политермических условиях. Особенностью проводимых исследований является использование топологического подхода к изучению фазовых равновесий разработанного Н.С. Курнаковым, визуально-политермического метода, изотермического метода сечений Р.В. Мерцлина и метода топологической трансформации фазовых диаграмм предложенного В.М. Валяшко и развитого в работах Саратовской школы физико-химического анализа.

Настоящая работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» и кафедре аналитической химии и экспертизы Пермского государственного национального исследовательского университета.

Цель работы. Установление закономерностей высаливания неорганическими солями и экстракционной способности оксиэтилированных нонилфенолов.

Задачи исследования:

1. Определить высаливающую способность неорганических солей по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неонолам) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам). Установить влияние температуры, природы ионов соли и степени оксиэтилирования ПАВ на высаливающую способность солей.

2. Исследовать фазовые равновесия в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль в изотермических и политермических условиях. Установить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм с изменением температуры в зависимости от природы соли и степени оксиэтилирования ПАВ и определить оптимальные температурно-концентрационные параметры проведения экстракции.

3. Изучить закономерности распределения ионов металлов в присутствии анионов-комплексобразователей, органических комплексобразующих реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль.

Научная новизна:

1. Установлены закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к неионным ПАВ – оксиэтилированным нонилфенолам и моноалкилполиэтиленгликолям в зависимости от природы соли, температуры и строения ПАВ.

2. Доказаны схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая высаливающим действием, при изменении температуры.

3. Показана возможность использования систем вода – неорганическая соль – оксиэтилированный нонилфенол для концентрирования ионов металлов при температуре 25 и 60°C в присутствии неорганических и органических комплексобразователей.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Рассчитанные для широкого круга анионов и катионов коэффициенты уравнения Сеченова позволяют прогнозировать высаливающую способность солей по отношению к неонолам и синтанолам.

2. На основании изучения фазовых равновесий в системах вода – неорганическая соль – оксиэтилированный нонилфенол установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры экстракции.

3. Установлена возможность использования оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов в присутствии неорганических (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-ионов) и органических (сульфарсазен) комплексобразователей при различной температуре.

4. Результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – неонол АФ9-12 – неорганическая соль и вода – неонол АФ 9-25 – неорганическая соль могут использоваться в качестве справочных данных.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа выполнена с использованием традиционных методов физико-химического анализа при изучении фазовых равновесий в многокомпонентных системах с расслаиванием

и аналитических исследований распределения веществ при осуществлении экстракции.

На защиту выносятся:

1. Качественные и количественные закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неонолам) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам) в зависимости от природы составляющих ее ионов, степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ.

2. Изотермические и политермические фазовые диаграммы, а также схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем с изменением температуры для случаев, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется нижней критической температурой растворения (вода – неонол АФ9-12) или не расслаивается во всем температурном интервале жидкого состояния (вода – неонол АФ9-25), а соль обладает только высаливающим действием (хлорид натрия, хлорид магния, сульфат аммония, сульфат натрия).

3. Закономерности распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – сульфат натрия (сульфат аммония, хлорид натрия) при 25 и 60°C в присутствии анионов-комплексобразователей (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-ионов).

4. Закономерности распределения органических комплексообразующих реагентов и комплексных соединений сульфарсазена с ионами металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия при 60°C.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных аттестованных приборов и стандартных методов физико-химического анализа. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии и известным закономерностям физико-химического анализа.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на XVIII региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2016); V и VI международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016, 2019); Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017); IV молодежной школы-конференции (Пермь, 2017); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017); XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017); V Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018); Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018); XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2018); IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019); XXVI Международной научной конференции студентов, аспиран-

тов и молодых учёных «Ломоносов-2019», (Москва, 2019); XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 28 работах. Список публикаций включает 11 статей, из них 9 в рекомендованных ВАК изданиях и тезисы 17 докладов.

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей четыре главы, выводов, списка литературы (229 наименования) и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка, 29 таблиц и 15 таблиц приложений.

Благодарность. Автор выражает благодарность д.х.н., проф., г.н.с. научно-исследовательской лаборатории биогеохимии техногенных ландшафтов ЕНИ ПГНИУ О.С. Кудряшовой, к.х.н., доценту кафедры аналитической химии и экспертизы ПГНИУ С.А. Денисовой и к.х.н., доценту кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ПГНИУ А.М. Елохову за помощь в выполнении работы и обсуждение результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассматривается актуальность работы, и формулируются основные цели и задачи исследования.

Первая глава (обзор литературы) обобщает литературные данные по высаливанию неорганическими солями и использованию для экстракции ионов металлов водорастворимых полимеров и оксиэтилированных ПАВ.

В первой части обзора приведены сведения о высаливающей способности неорганических солей по отношению к полиэтиленгликолям, блок-сополимерам оксидов этилена и пропилена, а также оксиэтилированных ПАВ в изотермических и политермических условиях.

Во второй части обобщены результаты исследования экстракции ионов металлов в системах вода – водорастворимый полимер (оксиэтилированное ПАВ) – высаливатель. Подробно рассмотрены закономерности распределения металлов в системах на основе неионных и анионных оксиэтилированных ПАВ, а также использование экстракции ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами при анализе различных объектов.

В заключительной части обзора описан системный подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров, который использован при выполнении исследований.

Во **второй главе** приведены сведения о реактивах и методах исследования, использованных при выполнении работы.

Применяли следующие технические ПАВ:

1. Неонол АФ9-12 и АФ9-25 (ТУ 2483-077-05766801-98) – оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримера пропилена, $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$,

$n = 12$ для неонола АФ 9-12, $n = 25$ для неонола АФ 9-25. Основное вещество не менее 98%, вода не более 0,5%, полиэтиленгликоль не более 1,5%.

2. Синтанол ДС-10 и АЛМ-10 (ТУ 2483-016-71150986-2012) – моноалкилполиэтиленгликоли, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, $n=10-18$ для синтанолов ДС-10, $n = 10-13$ для синтанолов АЛМ-10. Основное вещество – 99,0 %, воды – 0,5 %, зольность – 0,2 %, железо – 0,005 %.

В качестве высаливателей использованы неорганические соли непреходных металлов и аммония квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.».

Фазовые равновесия в системах вода – неонол – неорганическая соль изучены визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений Р.В. Мерцлина. Изучение распределения ионов металлов, распределение органических комплексообразующих реагентов и определения состава комплексного соединения свинца с сульфарсазеном осуществлено с использованием стандартных аналитических методик.

На диаграммах растворимости приняты следующие условные обозначения фаз: L – жидкая фаза (L_1 – водная фаза, L_2 – фаза ПАВ), S – твердая фаза. При изображении фазовых диаграмм и проведении расчетов за вершину, отвечающую ПАВ, принят технический продукт без пересчета на чистое вещество. Все диаграммы растворимости построены в массовых процентах, температура выражена в градусах Цельсия ($^{\circ}C$).

Третья глава описывает результаты изучения высаливания оксиэтилированных ПАВ (неонолов и синтанолов) неорганическими солями непреходных металлов и аммония. Оценку высаливающей способности осуществляли путем построения политерм изоконцентрационных сечений, содержащих 5 мас. % неонола АФ 9-12 или синтанолов, а также 4,3 мас. % неонола АФ 9-25 и переменное количество неорганической соли. В качестве примера на рис. 1 представлены политермы для неонола АФ 9-12.

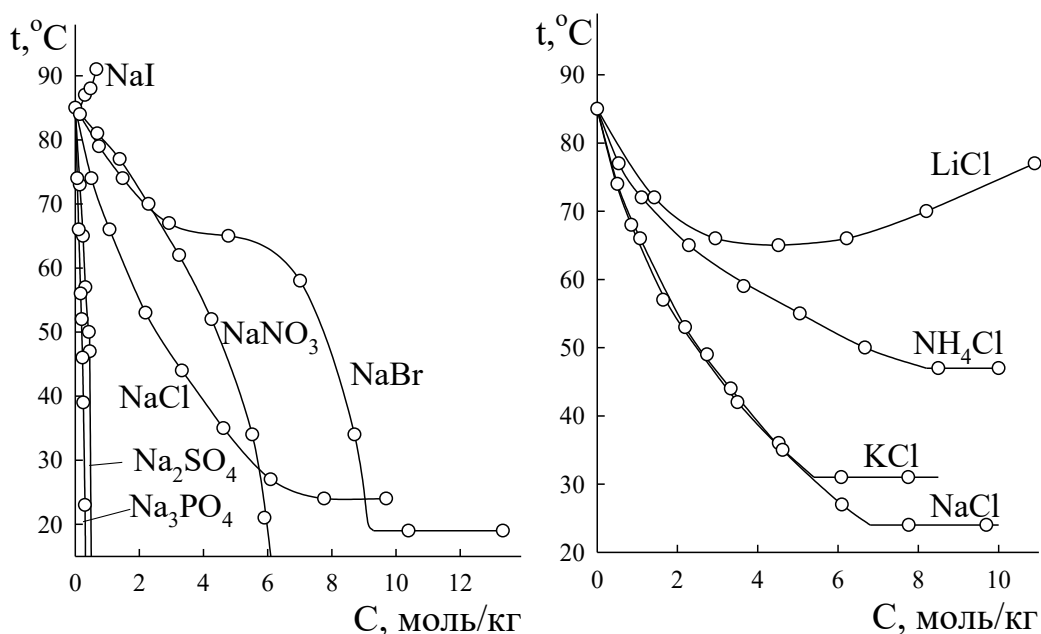
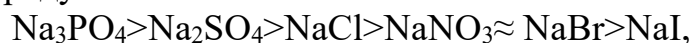


Рисунок 1 – Политермы изоконцентрационных сечений систем вода – неонол АФ 9-12 – неорганическая соль

Критерием высаливающей способности при *качественной оценке* является концентрация соли ($C_{\min}$), достаточная для образования расслаивания при фиксированной температуре: чем она ниже, тем выше высаливающая способность. Роль аниона показана на примере солей натрия. Высаливающая способность солей натрия уменьшается в ряду:



что коррелирует с абсолютной величиной их энергии гидратации анионов Гиббса (табл.1).

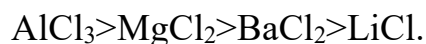
Величина высаливающего действия бромид- и нитрат-ионов зависит от температуры. Так, при температуре выше 65°C для неонола АФ-9-12 и синтанол-АЛМ-10, 70°C для синтанол-ДС-10 и 85°C для неонола АФ-9-25 высаливающее действие бромид- и нитрат-ионов близко, что подтверждается значением их энергии гидратации (табл. 1). При более низких температурах вследствие возможной адсорбции бромид-ионов на поверхности оксиэтилированных фрагментов мицелл ПАВ высаливающая способность нитрат-ионов начинает превалировать. Адсорбция легкополяризуемых иодид-ионов на оксиэтиленовых фрагментах ПАВ приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда мицеллы и росту температуры помутнения, то есть иодид-ион обладает выраженным всаливающим действием.

Таблица 1 – Энергия гидратации (ΔG_{hyd}) и высаливающая способность ($C_{\min}$) анионов

Ион		PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Br^-	I^-
ΔG_{hyd} , кДж/моль		-2765	-1080	-340	-300	-315	-275
$C_{\min}$, моль/кг (70°C)	Неонол АФ 9-12	0,10	0,10	0,73	2,27	2,11	-
	Неонол АФ 9-25	0,18	0,44	2,24	4,25	7,32	-
	Синтанол ДС-10	0,10	0,23	0,63	1,97	1,97	-
	Синтанол АЛМ-10	0,15	0,17	0,64	2,26	1,74	-

Влияние природы катиона соли на ее высаливающую способность изучено на примере хлоридов. Высаливающая способность хлоридов однозарядных катионов, за исключением лития, близкая. Максимальные различия наблюдаются при температурах близких к температуре образования монотектической области и определяются возможностью ион-дипольного взаимодействия катионов с оксиэтиленовыми фрагментами мицелл ПАВ.

Для многозарядных катионов и лития в области низких концентраций наблюдается резкое снижение температуры помутнения вследствие превалирующего действия анионов-высаливателей. Так высаливающая способность хлоридов уменьшается в ряду (табл. 2):



Дальнейшее увеличение концентрации этих солей приводит к росту температуры расслоения, что связано с превалированием всаливающего действия катионов над высаливающим действием анионов, в результате чего на полученных поллитермах имеется минимум, отвечающий переход от высаливающего действия солей к всаливающему.

Таблица 2 – Энергия гидратации (ΔG_{hyd}) и высаливающая способность (C_{min}) катионов

Ион		Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
ΔG_{hyd} , кДж/моль		-475	-365	-295	-285	-1830	-1250	-4525
C_{min}^* , моль/кг (70°C)	Неонол АФ 9-12	1,68	0,74	0,74	1,44	0,69	1,43	0,51
	Неонол АФ 9-25	-	2,24	2,24	6,08	-	-	-
	Синтанол ДС-10	0,98	0,64	0,64	0,91	0,40	0,57	0,34
	Синтанол АЛМ-10	1,78	0,68	0,68	1,01	0,61	0,62	0,26

Количественную оценку высаливающей способности осуществляли, используя модифицированное уравнение Сеченова:

$$\lg \frac{t_0}{t} = k C_{\text{min}},$$

где t_0 – температура расслоения раствора ПАВ без неорганической соли, °C;

t – температура расслоения раствора ПАВ в присутствии неорганической соли в концентрации C_{min} (моль/кг), °C;

k – коэффициент Сеченова.

Для оценки высаливающего действия ионов использовали коэффициенты Сеченова ионов, которые вычисляли по правилу аддитивности:

$$k = nk_{\text{Cat}} + mk_{\text{An}} \text{ для соли } \text{Cat}_n\text{An}_m.$$

Положительное значение коэффициентов Сеченова отвечает всаливающему действию, отрицательное – высаливающему, причем, чем больше абсолютное значение, тем выше сваливающее или высаливающее действие соли (иона).

Полученные при обработке исследованных политерм значения коэффициентов Сеченова ионов удовлетворительно коррелируют с логарифмом абсолютного значения энергии Гиббса гидратации соответствующих ионов (табл. 3). Наблюдаемый разброс значений величины k для катионов связан с более сложным характером их взаимодействия с оксиэтиленовым фрагментом ПАВ. Так, максимальные отклонения от корреляционной прямой имеют катионы, способные к ион-дипольному взаимодействию с оксиэтиленовыми фрагментами – катионы бария, калия, аммония.

Таблица 3 – Коэффициенты корреляционных уравнений $\ln|\Delta G_{\text{hyd}}| = m + nk$

ПАВ	Анионы			Катионы		
	m	n	R^2	m	n	R^2
Неонол АФ-9-12	4,889	-0,300	0,996	4,572	0,429	0,960
Неонол АФ-9-25	4,895	-0,224	0,996	4,568	0,321	0,960
Синтанол ДС-10	4,864	-0,240	0,992	4,573	0,341	0,957
Синтанол АЛМ-10	4,867	-0,233	0,991	4,555	0,334	0,960

Результаты качественной и количественной оценки доказывают, что природа ПАВ также влияет на высаливающую способность неорганических солей. Определяющую роль при этом оказывает степень оксиэтилирования ПАВ, чем она выше,

тем ниже высаливающая способность солей. Структура и длина гидрофобного радикала влияет на высаливающую способность в меньшей степени.

В четвертой главе описаны результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль.

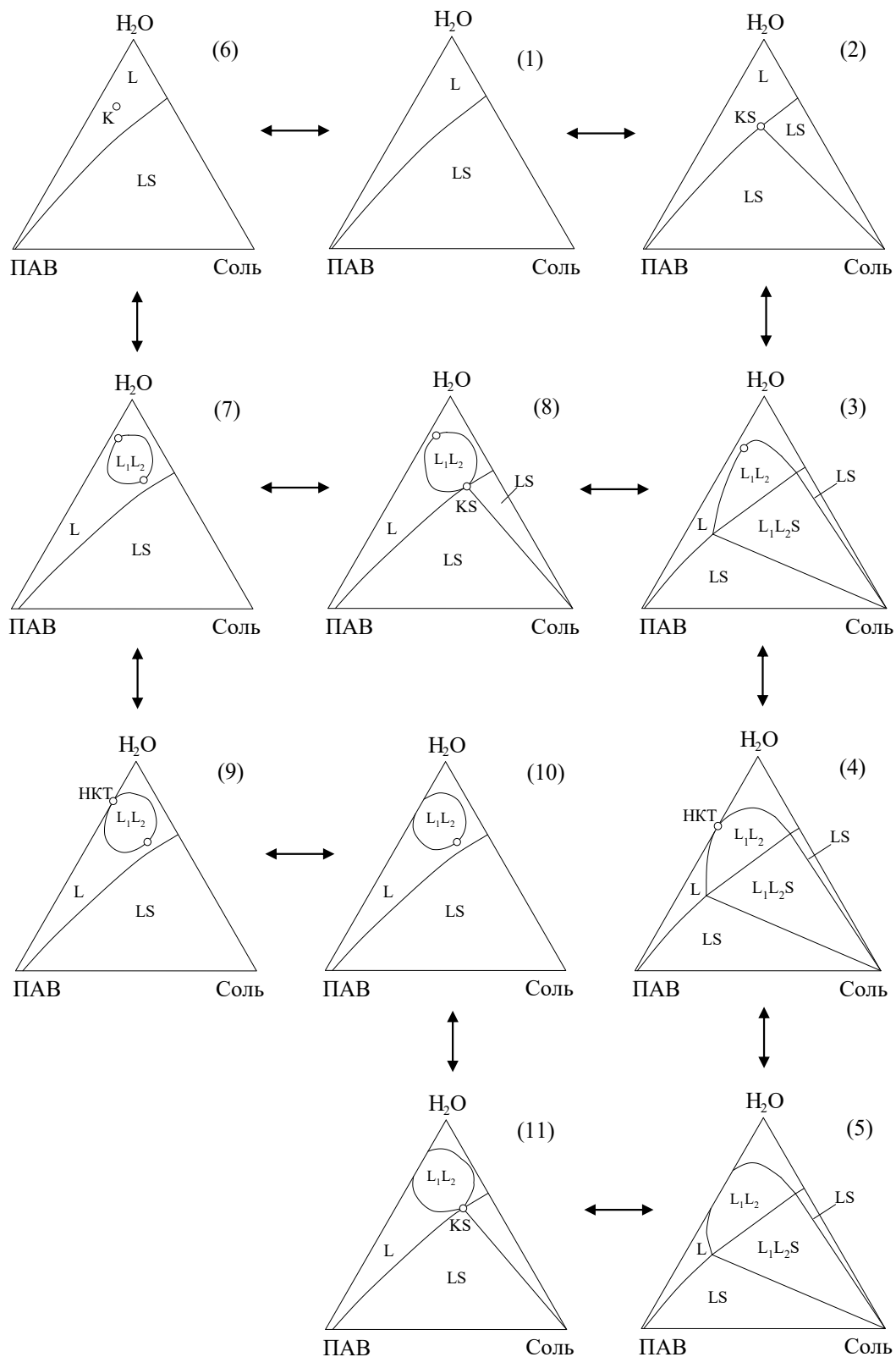


Рисунок 2 – Схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая только высаливающим действием

При разработке новых экстракционных систем на основе оксиэтилированных ПАВ помимо выбора высаливателя, обладающего приемлемой высаливающей способностью, необходимо понимать, как меняются концентрационные границы области расслаивания с изменением температуры. Использование метода топологической трансформации позволяет установить общие закономерности появления области расслаивания и изменения ее границ в зависимости от природы неорганической соли и свойств двойной системы вода – оксиэтилированное ПАВ.

В зависимости от величины высаливающего действия соли и свойств двойной системы вода – ПАВ (характеризуется нижней критической температурой растворимости (НКТР) или является гомогенной во всем интервале жидкого состояния) возможны четыре варианта схемы топологической трансформации (рис. 2, табл. 4).

Таблица 4 – Схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для солей, обладающих только высаливающим действием

№	Двойная система ПАВ – вода	Действие соли	Последовательность изотерм при увеличении температуры (рис. 2)
1	Гомогенна во всем интервале жидкого состояния	Высаливающее	(1) ↔ (2) ↔ (3)
2		Слабое высаливающее	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3)
3	Характеризуется НКТР	Высаливающее	(1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)
4.1		Слабое	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)
4.2		высаливающее	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (9) ↔ (10) ↔ (11) ↔ (5)

Вариант 1 доказан на примере системы вода – неонол АФ 9-25 – хлорид натрия. **Вариант 2** частично подтвержден на примере системы вода – неонол АФ 9-25 – хлорид магния. **Варианту 3** отвечает система вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия. **Вариант 4.1** доказан на примере системы вода – неонол АФ 9-12 – хлорид магния. Возможность реализации вариантов **3** и **4.1** в системах на основе ПАВ экспериментально доказана впервые.

На основании анализа схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль и установленных закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями, показано, что лучшими высаливателями при температурах близких к комнатной являются соли многозарядных анионов, а при более высокой температуре – хлориды щелочных металлов и аммония. С целью установления оптимальных температурно-концентрационных параметров экстракции, на следующем этапе исследованы фазовые равновесия в системах вода – неонол – хлорид натрия, вода – неонол – сульфат натрия, вода – неонол – сульфат аммония (рис. 3,4).

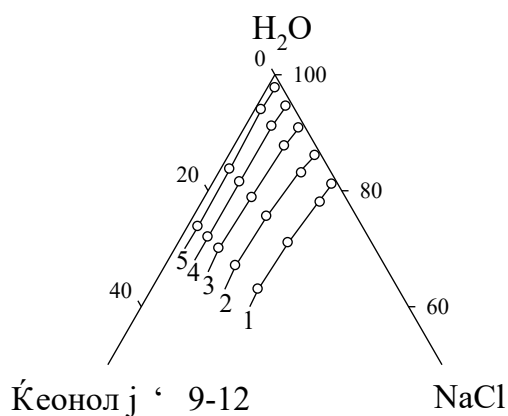
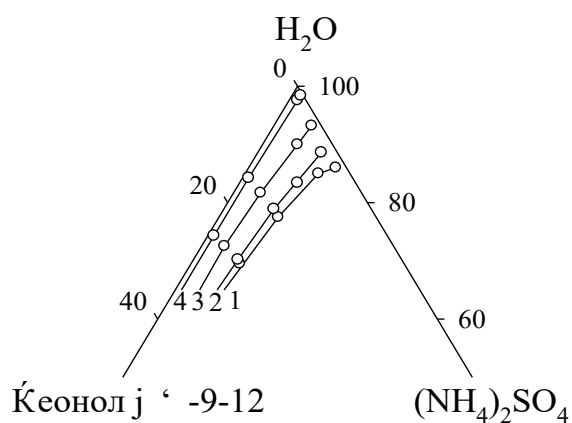


Рисунок 3 – Граница области расслаивания в системах вода – неонол АФ 9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а) или NaCl (б) при различных температурах: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70, 5 – 80°C

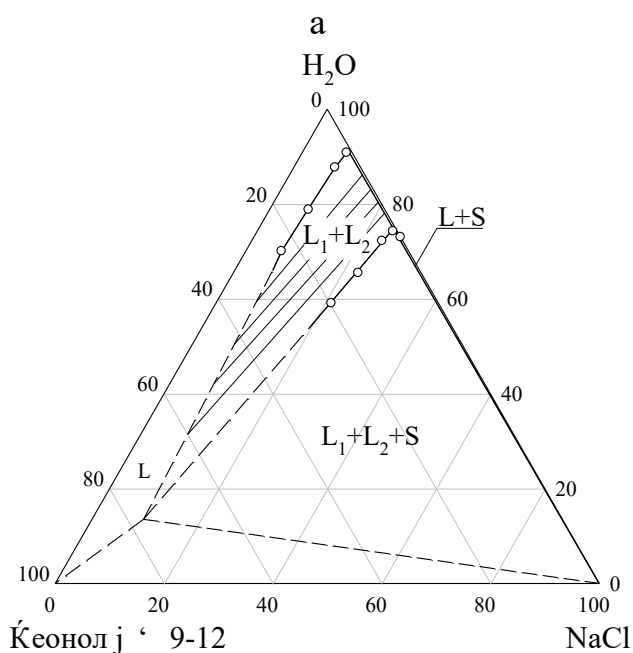
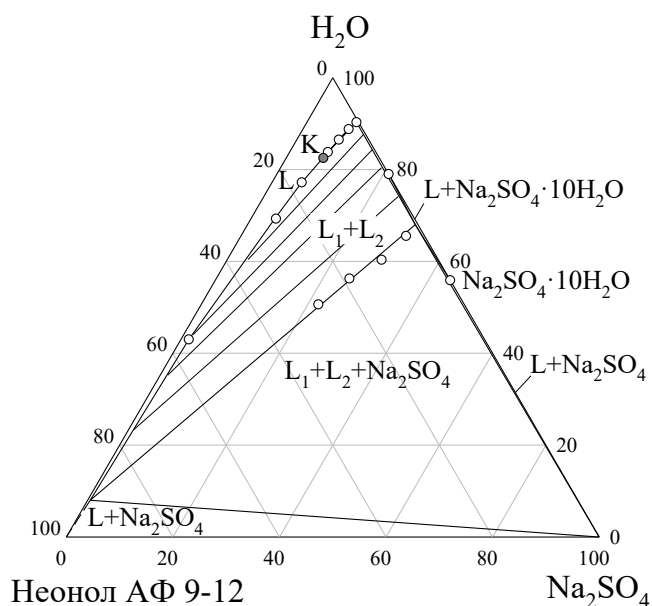
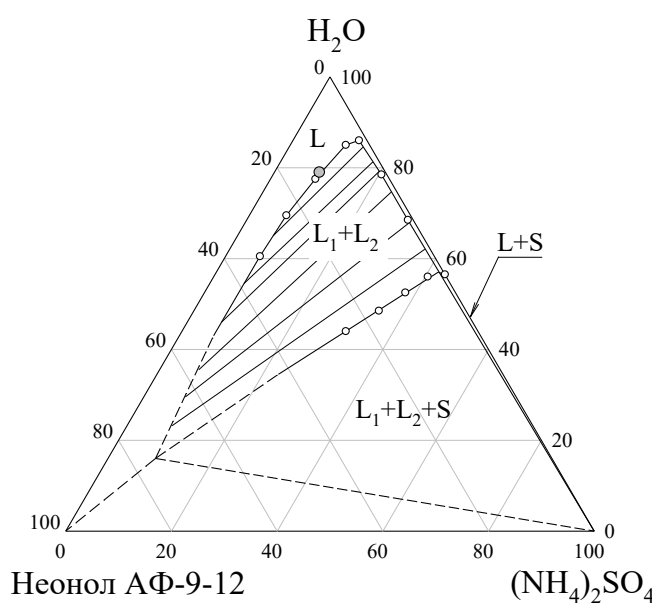


Рисунок 4 – Фазовые диаграммы систем вода– неонол АФ-9-12 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 25°C (а); вода – неонол АФ-9-12 – Na_2SO_4 при 25°C (б), вода – неонол АФ-9-12 – NaCl при 60°C (в)

В пятой главе представлены оптимальные параметры экстракции (табл. 3) и результаты изучения распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – высаливатель.

При осуществлении экстракции важным показателем экстракционной системы является максимальная концентрация кислот, при которой сохраняется расслаивание ($C_{\max}$). Введение кислот в изученные системы приводит к частичному протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул неонла АФ-9-12 и вследствие этого к снижению их способности к высаливанию. Очевидно, чем выше высаливающая способность соли или температура при неизменном высаливателе, тем шире интервал кислотности. При этом $C_{\max}$ для серной кислоты как правило больше, чем для хлороводородной, что связано с большей высаливающей способностью сульфат-иона.

Таблица 5 – Параметры экстракции в системах
вода – неонол АФ 9-12 – неорганическая соль

Высаливатель		Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl
Концентрация компонентов, мас. %	Соль	15,0			
	ПАВ	5,0			
	Вода	80,0			
Температура, °С		25	25	60	60
pH _{равн}		5,5	5,2	5,2	4,6
V _{отн}		0,05	0,10	0,07	0,10
C _{max} , моль/л	HCl	< 1,2	< 0,6	< 1,5	< 1,5
	H ₂ SO ₄	< 1,5	< 0,8	< 2,0	< 1,5

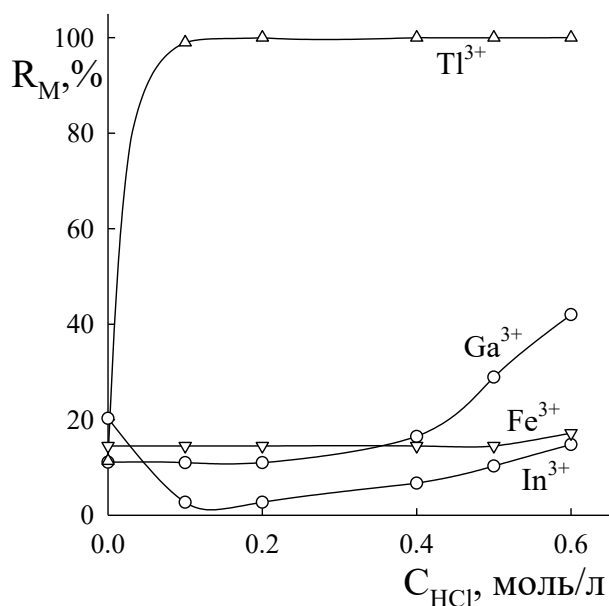
*C_{max} – максимальная концентрация кислоты, при которой существует расслаивание

Неонолы можно рассматривать как нейтральные кислородсодержащие экстрагенты и поэтому они могут использоваться для извлечения ионов металлов по гидратно-сольватному механизму в присутствии анионов-комплексобразователей.

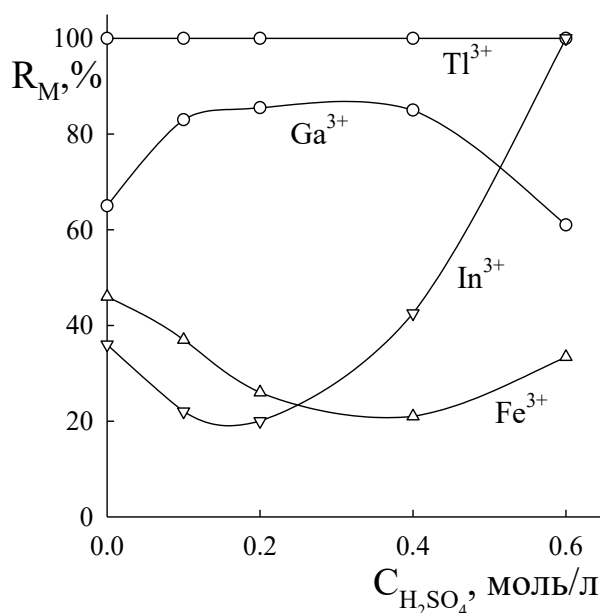
Изучено распределение 0,01 моль/л железа (III), галлия, индия и таллия (III) в виде галогенидных (хлоридных, бромидных или иодидных) ацидокомплексов металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония (рис. 5). Установлено, что экстракция таллия (III) во всех системах является количественной при содержании хлороводородной или серной кислот более 0,1 моль/л. Извлечение остальных исследованных металлов незначительное. Степень извлечения железа (III) увеличивается при переходе от хлоридных к бромидным комплексам. Индий ведет себя аналогично таллию (III) – его экстракция увеличивается от хлоридных к иодидным растворам, что соответствует закономерностям извлечения галогенидных комплексов нейтральными кислородсодержащими органическими растворителями. Экстракция галлия растет при переходе от хлоридных комплексов к бромидным и уменьшается при переходе к иодидным комплексам.

На примере распределения хлоридных ацидокомплексов таллия (III), железа (III), галлия и индия в изученных системах (рис. 6) исследовано влияние темпера-

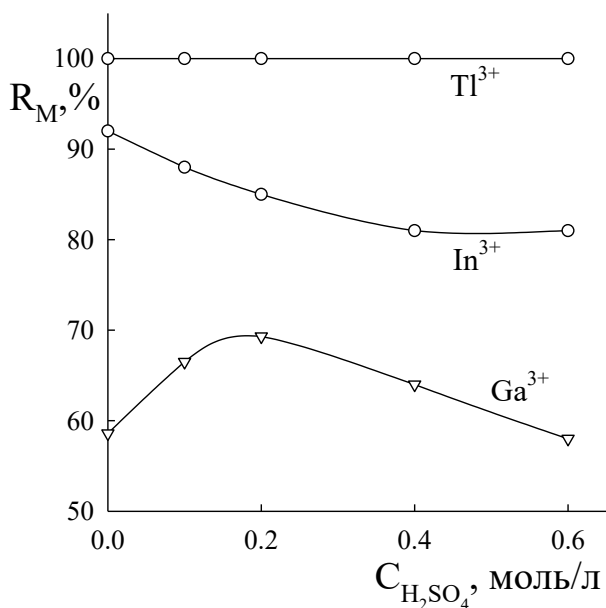
туры и природы высаливания на закономерности извлечения ионов трехзарядных металлов.



а



б



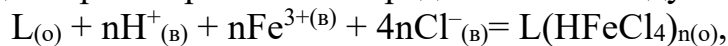
в

Рисунок 5 – Экстракция хлоридных (а), бромидных (а) и иодидных (б) ацидокомплексов металлов в системе $(NH_4)_2SO_4$ – неонол АФ-9-12 – вода при $25^\circ C$: $C_M = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл, $C_{KBr} = 0,5$ моль/л (б), $C_{KI} = 0,5$ моль/л (в)

Экстракция таллия (III) во всех системах при кислотности более 0,5 моль/л количественная. Индий извлекается количественно лишь в системах с хлоридом натрия при концентрации кислот более 0,25 моль/л. Экстракция остальных ионов металлов незначительная. Полученные данные позволяют установить роль природы высаливателя и температуры процесса на закономерности распределения металлов в системах с неонолом. Сравнивая экстракцию металлов в присутствии сульфатов (кривые 1 и 3) следует отметить, что введение индифферентного высаливателя незначительно сказывается на степени извлечения металлов, как и повышение температуры в присутствии сульфата аммония (кривые 1 и 2). Влияние температуры в первую очередь сказывается на расширении интервала кислотности и возможности осуществления экстракции в более кислых растворах. Переход

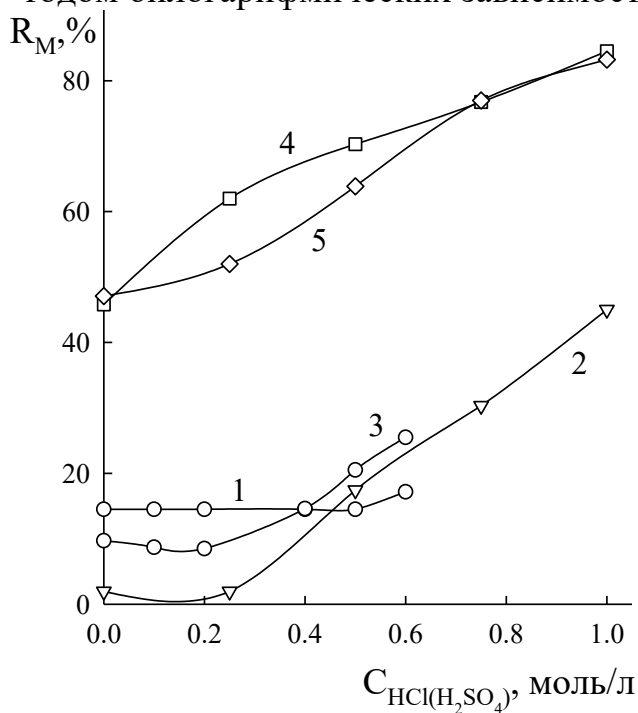
от сульфатов к хлориду натрия приводит к существенному увеличению извлечения изученных металлов, вследствие увеличения концентрации хлорид-ионов, участвующих в процессе экстракции.

Уравнение экстракции трехзарядных ионов металлов в системах на основе неолов в присутствии анионов-комплексобразователей на примере экстракции железа (III) из хлоридных растворов можно представить в следующем виде:

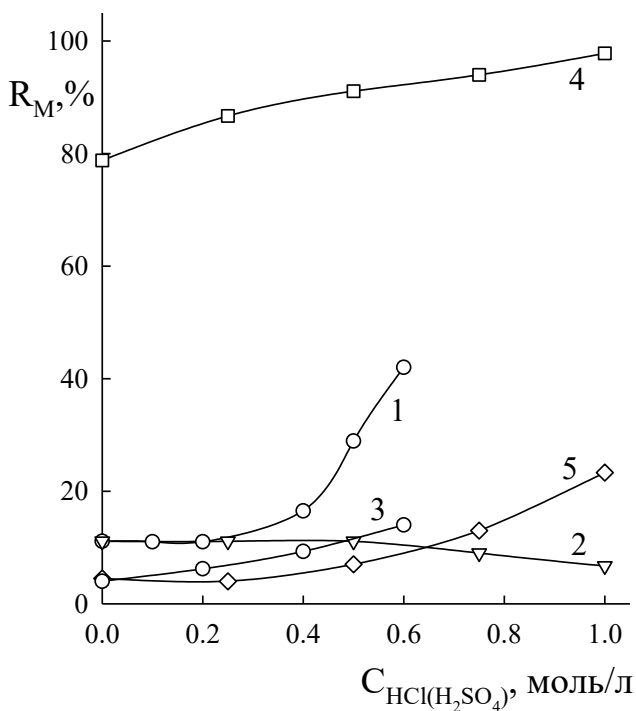


где L – молекула неолола АФ 9-12.

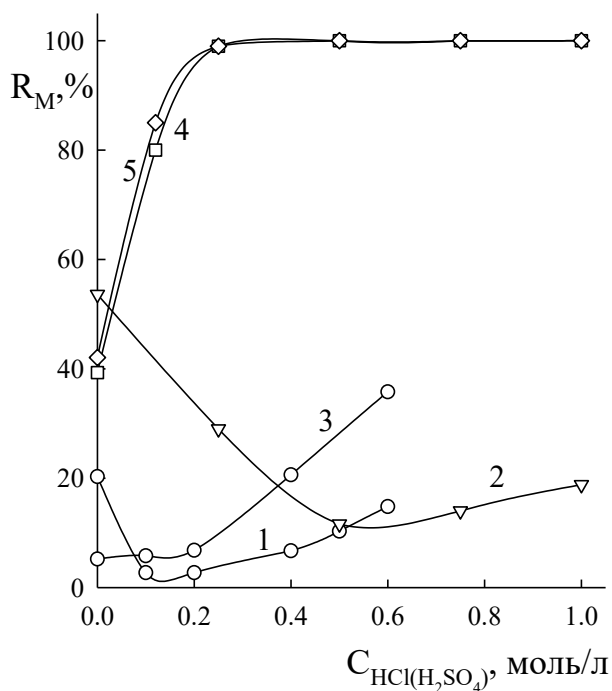
Состав экстрагируемого комплексного соединения железа (III) доказан методом билогарифмических зависимостей.



а



б



в

Рисунок 6 – Экстракция Fe^{3+} (а), Ga^{3+} (б) и In^{3+} (в) в системах вода– неолол АФ 9-12 – $(NH_4)_2SO_4$ – HCl при $25^\circ C$ (1) и $60^\circ C$ (2); вода – неолол АФ-9-12 – Na_2SO_4 – HCl при $25^\circ C$ (3), вода – неолол АФ-9-12 – $NaCl$ – HCl (4) или H_2SO_4 (5) при $60^\circ C$

Второе направление экстракции в системах на основе оксиэтилированных ПАВ – использование органических комплексообразующих реагентов, которые образуют окрашенные соединения с ионами металлов, концентрирующиеся в фазу ПАВ.

Изучение распределения ряда органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неол АФ 9-12 – NaCl показало, что с коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируется ряд трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый, хромазурол S) и азокрасителей (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром черный Т, хромовый темно-синий).

Подробно исследовано комплексообразование свинца с сульфарсазеном (4-((4-(3-(2-арсоно-4-нитрофенил)триаз-2-енил)фенил)дiazенил)бензолсульфонатом натрия). Максимальное значение оптической плотности раствора сульфарсазена в видимой области находится при 417 нм, а его комплекса со свинцом – при 492 нм, контрастность реакции составляет 75 нм. Методами изомольных серий, насыщения и билогарифмической зависимости определен состав извлекаемого комплекса Pb : сульфарсазен – 1 : 1. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполним в интервале содержания свинца в экстракте от 1,0–10,0 мг/л. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения ($\epsilon = 7110$) сопоставимо с литературными данными по фотометрическому определению свинца с сульфарсазеном ($\epsilon = 7600$).

Полученные результаты позволили предложить экстракционно-фотометрический способ определения свинца в системе вода – неол АФ 9-12 – NaCl.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена оценка высаливающей способности неорганических солей непереходных металлов и аммония в политермических и изотермических условиях по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам и моноалкилполиэтиленгликолям. Установлена роль природы ионов, образующих соль, степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ на высаливающую способность неорганических солей.

2. Экспериментально подтверждены четыре схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры для случаев, когда система вода – ПАВ является гомогенной во всем температурном интервале существования жидкого состояния, а соль обладает только высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-25 – NaCl) или слабым высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-25 – $MgCl_2$), система вода – ПАВ имеет НКТР, а соль обладает только высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-12 – NaCl) или слабым высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-12 – $MgCl_2$).

3. На основании результатов изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия (сульфат аммония или хлорид натрия) определены температурно-концентрационные параметры экстракции и исследовано влияние неорганических кислот и оснований на расслаивание.

Установлено, что повышение температуры и увеличение высаливающей способности соли расширяет интервал кислотности, в котором существует расслаивание.

4. Исследовано распределение ионов металлов из галогенидных и тиоцианатных растворов в системе вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония. На примере экстракции хлоридных ацидокомплексов металлов в системах на основе неонла АФ 9-12 и неорганических высаливателей показана роль природы высаливателя и температуры на распределение ионов металлов подгруппы галлия и железа. Найдены условия количественного извлечения цинка, меди (II), кобальта (II) и железа (III) из тиоцианатных растворов, таллия (III) и индия из галогенидных растворов.

5. Изучено межфазное распределение органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия. Установлено, что с коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируются бриллиантовый зеленый, хромазурол S, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром четный Т, хромовый темно-синий). Определены условия количественного извлечения и спектрофотометрические характеристики комплексного соединения свинца с сульфарсазеном и (рН 10–11; $\lambda = 490$ нм, $\varepsilon = 7110$, $\beta = 4,33 \cdot 10^5$). Показана возможность экстракционно-фотометрического определения свинца с сульфарсазеном.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. *Stankova, A.V.* Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25°C / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, S.A. Denisova, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 91. – №5. – P. 880–886. (0,88 п.л. / 0,18 п.л.); Scopus, Web of Science.

2. *Stankova, A.V.* Salting-out Ability of Inorganic Salts in Solutions of Ethoxylated Nonylphenols / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, O.S. Kudryashova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – №. 7. – P. 1386–1391. (0,75 п.л. / 0,25 п.л.); Scopus, Web of Science.

3. *Stankova, A.V.* Extraction of chloride acido complexes of triply charged metal cations in water – oxyethylated nonylphenol – salting-out agent systems / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, S.A. Denisova, A.E. Lesnov // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – V. 67. – № 9. – P. 1608–1611. (0,5 п.л. / 0,13 п.л.); Scopus, Web of Science.

4. *Станкова А.В.* Растворимость в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония / А.В. Станкова, А.М. Елохов, Д.А. Катаева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10 – № 3. – С. 37–45. (1,13 п.л. / 0,38 п.л.)

5. *Станкова А.В.*, Экстракция галогенидных ацидокомплексов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония / А.В. Станкова, А.М. Елохов, А.Е. Леснов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия. – 2019. – Т. 12 – № 3. – С. 328–335. (1,00 п.л. / 0,33 п.л.); Scopus.

6. *Stankova, A.V.* Phase and extraction equilibria in the water – ethoxylated nonylphenol – sodium sulfate system / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, A.E. Lesnov //

Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69. – № 4. – P. 671–674 (0,5 п.л. / 0,17 п.л.); Scopus, Web of Science.

7. *Stankova, A.V.* Quantitatively Assessing the Salting-Out Capacity of Inorganic Salts with Respect to Ethoxylated Surface-Active Substances / A.M. Elokhov, A.V. Stankova, A.E. Lesnov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 94. – № 8. – P. 1543–1548. (0,75 п.л. / 0,25 п.л.); Scopus, Web of Science.

8. *Stankova, A.V.* Temperature-Induced Transformation of Phase Diagrams for Water – Oxyethylated Nonylphenol – $MgCl_2$ Systems / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65. – № 12. – P. 1922–1927. (0,75 п.л. / 0,19 п.л.); Scopus, Web of Science.

9. *Stankova, A.V.* Topological transformation of phase diagrams water – ethoxylated nonylphenols – sodium chloride systems / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series. – 2018. – № 4 (92). – P. 35–40. (0,75 п.л. / 0,19 п.л.); Web of Science.

Другие публикации:

10. *Станкова А.В.* Разработка новых экстракционных систем на основе неионных оксиэтилированных ПАВ / А.В. Станкова, К.В. Кылосова // Вестник молодых ученых ПГНИУ: сб. науч. тр. Вып. 6. – Пермь: ПГНИУ, 2016. – С. 187–194. (1,00 п.л. / 0,5 п.л.).

11. *Станкова А.В.* Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. – Т. 9 – № 1. – С. 50–61. (1,5 п.л. / 0,75 п.л.).

12. *Станкова А.В.* Экстракция катионов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В. Станкова // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 309. (0,06 п.л. / 0,06 п.л.).

13. *Станкова А.В.* Разработка экстракционных систем на основе оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 227–229. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).

14. *Станкова А.В.* Комбинированный метод изучения растворимости в системах вода – ПАВ – высаливатель при постоянной температуре / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова // Современные аспекты химии: материалы IV молодежной школы-конференции. – Пермь: ПГНИУ, 2017. – С. 77–79. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).

15. *Stankova, A.V.* Nonionic oxyethelated surfactant salting-out by inorganic salts / A.M. Elokhov, A.V. Stankova, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Abstracts. – Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. – P. 371. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

16. *Станкова А.В.* Растворимость и экстракционная способность систем вода – неол – высаливатель / А.В. Станкова // Проблемы теоретической и экспе-

риментальной химии: тезисы докладов XXVII Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения профессора Н.А. Меншуткина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. С. 147–148.

17. *Станкова А.В.* Фазовые равновесия в системах вода – неонол АФ 9-12 (АФ 9-25) – высаливатель при 25°C / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // Тезисы докладов XVIII региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Химия. Экология. Биотехнология». – Пермь: ПНИПУ, 2016. – С. 30–31. (0,13 п.л. / 0,04 п.л.).

18. *Станкова А.В.* Оптимизация экстракционных параметров в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // V международная конференция Техническая химия. От теории к практике: тезисы докладов. – Пермь: ИТХ УрО РАН, 2016. – С.159. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

19. *Станкова А.В.* Экстракционная способность систем на основе алкил(нонилфенил)полиэтиленгликолей / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета. – Пермь: ПГНИУ, 2016. – С. 210–212. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).

20. *Станкова А.В.* Системы вода – неионный ПАВ – высаливатель для концентрирования и определения катионов металлов / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2018. – С. 81. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

21. *Станкова А.В.* Системный подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ / А.М. Елохов, А.В. Станкова // «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ»: тезисы докладов международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – С. 16. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).

22. *Станкова А.В.* Новые экстракционные системы на основе оксиэтилированных нонилфенолов / А.В. Станкова, А.Е. Леснов, А.М. Елохов // Тезисы докладов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (9–12 апреля 2019). – Москва, ИОНХ РАН, 2019. – С. 119–120. (0,13 п.л. / 0,04 п.л.).

23. *Станкова А.В.* Растворимость и экстракция ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция «Химия». – Москва, Издательство «Перо», 2019. – С. 86. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).

24. *Станкова А.В.* Закономерности фазообразования в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. О теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр.

РАН Ю.С. Клячкина (1934–2000). – Пермь, ИТХ УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН, 2019. – С. 176. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).

25. *Станкова А.В.* Закономерности расслаивания в системах соль – оксиэтилированное ПАВ – вода / А.М. Елохов, А.В. Станкова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 1: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 175. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

26. *Станкова А.В.* Экстракция ионов металлов в системах на основе технических неионных ПАВ / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 4: тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 317. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

27. *Станкова А.В.* Оксиэтилированные нонилфенолы в экстракции ионов металлов / Д.О. Шилыковская, Т.В. Колпакова, А.В. Станкова, А.М. Елохов // Современные аспекты химии: материалы VII молодежной школы-конференции. – Пермь: ПГНИУ, 2020. – С. 69–72. (0,25 п.л. / 0,06 п.л.).

28. *Станкова А.В.* Фазовые равновесия и экстракция ионов металлов в системах «вода – неол – сульфат непреходного металла или аммония» / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. – Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та, 2020. – С. 98. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).