

НОВЫЙ вариант ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ОЛОВА (IV)

Изучена водорастворимая расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения ионов олова (II, IV) и последующего определения его в виде флуоресцирующего комплексного соединения с морином. Установлены оптимальные условия экстракции и определения ионов олова (IV). Рассмотрено мешающее влияние посторонних ионов на экстракционно-флуориметрическое определение микроколичеств ионов олова (IV).



Введение

Прогресс в отраслях науки и техники, а также необходимость исследований окружающей среды ставят перед аналитической химией новые сложные задачи, которые связаны с ужесточением требований к безопасности труда и качеству используемых материалов, с контролем за содержанием токсических примесей в воздухе, почве, сточных водах промышленных предприятий.

Возникает необходимость разработки экспрессных методов анализа с высокой избирательностью и низким пределом обнаружения, в расширении инструментальных методов и упрощении технологического процесса.

Методы, основанные на применении расслаивающихся экстракционных систем без органического растворителя, отвечают всем предъявляемым требованиям, а также обладают высокой вариативностью за счет большого выбора органических реагентов.

Химическое взаимодействие компонентов водного раствора, содержащего органическое основание и органическую

О.Н. Попова*, аспирантка, ФГОБУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

М.И. Дегтев, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета, ФГОБУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

кислоту, приводит к образованию нового соединения, которое вызывает расслаивание водно-органической смеси на две жидкие фазы. Небольшая по объему (1-3 мл) нижняя органическая фаза, содержащая высокие концентрации основания и кислоты, является экстрагентом макро- и микроколичеств ионов металлов [1, 2]. При этом, образующаяся фаза пригодна как для выделения, так и для последующего определения компонентов любым удобным методом. Такой подход не только упрощает задачу выделения и определения ионов металлов, но и ставит данный метод в ряд экономически выгодных и безопасных для здоровья человека.

Авторами изучена расслаивающаяся система антипирин (**Ant**) – сульфосалициловая кислота (**SSA**) – вода для извлечения ионов олова и последующей разработки метода его определения.

Ant и **SSA** – широко известные аналитические реагенты, которые являются доступными и нетоксичными химическими веществами. Несмотря на высокую растворимость в воде, **Ant** способен образовывать ряд тройных расслаивающихся систем с некоторыми органическими кислотами, в том числе и с сульфосалициловой [3, 4].

*Адрес для корреспонденции: popovaolgakm@yandex.ru

Ранее [5] была изучена растворимость в данной тройной системе и установлена область жидкого двухфазного равновесия. Нами показано, что Ant и SSA взаимодействуют по кислотно-основному механизму, в результате чего происходит образование соединения с ограниченной растворимостью в воде, приводящего к расслаиванию водного раствора. Образующаяся вторая фаза, состоящая из ионного ассоциата сульфосалицилата антипириния и Ant, подвижна, прозрачна, практически не окрашена и удобна для проведения анализа элементов различными методами, в том числе инструментальными.

Распределение макроколичеств ($1 \cdot 10^{-4}$ моль) ионов олова (II, IV) в расслаивающейся системе Ant – SSA – вода изучали в градуированных пробирках с притертыми пробками, помещая в них соответствующие количества Ant, SSA, раствора соли олова (II) или (IV). Ant и SSA можно использовать в виде твердых веществ или водных растворов с концентрацией 2 моль/л. Общий объем водной смеси доводили до 20 мл дистиллированной водой, пробирки встряхивали в течение 1 мин и оставляли до полного расслоения и просветления фаз. Содержание ионов металла в водной и органической фазах определяли комплексонометрически [6].

Установлено, что эффективнее использовать отношение Ant : SSA от 2 : 1 до 3 : 2, так как в данных условиях образуется достаточный для аналитических целей объем нижней фазы (2,4 мл). Отклонение от оптимальных соотношений количеств реагентов вызывает нарушение условий жидкого двухфазного равновесия и приводит к частичной или полной кристаллизации системы.

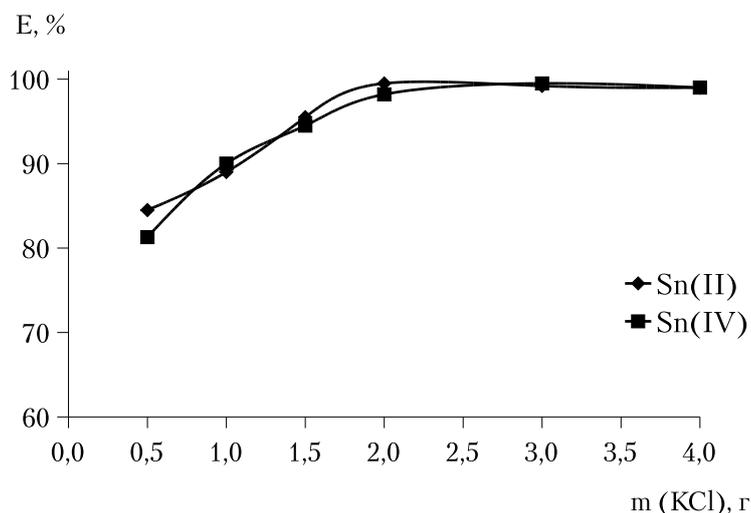


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от количества KCl в системе Ant – SSA – вода ($C(\text{Ant}) = 0,6$ моль/л, $C(\text{SSA}) = 0,4$ моль/л).

Максимальная степень извлечения ионов двух- и четырехвалентного олова наблюдается при концентрациях Ant и SSA, равных 0,6 и 0,4 моль/л соответственно, и составляет, %: Sn (II) – 88; Sn (IV) – 92. При этом извлечение ионов металла не превышает ~ 92 %, что объясняется большой растворимостью образующейся фазы в воде, вследствие чего часть Ant и SSA остаются в водном растворе.

С целью увеличения степени извлечения ионов олова изучено высаливающее влияние ряда неорганических солей на фазообразование и распределение элемента. В качестве высаливателей применяли NH_4Cl , KCl, CaCl_2 и MgCl_2 . Из рассмотренных солей наибольшее высаливающее действие проявляет хлорид калия. Его влияние на распределение ионов олова представле-



Таблица 1

Результаты определения 46,0 мкг олова (IV) в присутствии посторонних ионов (n = 3, P = 0,95; Флюорат-02-3М)

Посторонний ион	Отношение Me : Sn (IV)	Найдено Sn, мкг	Относительная ошибка, %	Относительное стандартное отклонение, S _r
Ca ²⁺	250	46,3	0,8	0,002
Mg ²⁺	250	47,0	2,2	0,006
Co ²⁺	250	46,8	1,7	0,004
Ni ²⁺	250	45,2	1,7	0,006
Mn ²⁺	250	45,7	0,6	0,004
Zn ²⁺	100	46,6	1,3	0,006
Cu ²⁺	100	46,9	1,9	0,004
Pb ²⁺	100	47,0	2,2	0,007
NO ₃ ⁻	500	46,5	1,1	0,002
SO ₄ ²⁻	500	45,1	1,9	0,004

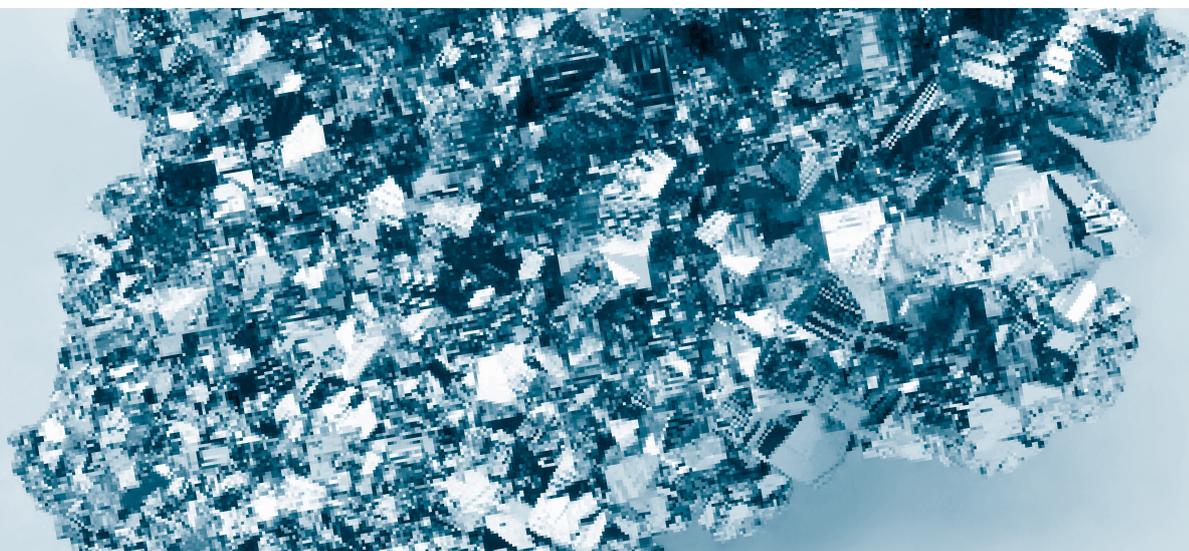
но на *рис. 1*, из которого следует, что начиная с концентрации KCl, равной 1,3 моль/л (2,0 г), наблюдается количественное извлечение элемента. При этом объем органической фазы увеличивается до 3,2–3,3 мл, а степень извлечения ионов олова (II, IV) составляет > 99 %. Дальнейшее увеличение концентрации KCl не влияет на экстрагируемость ионов металла, что связано с типом извлекаемых соединений — так, в условиях достаточного избытка хлорид-ионов олово (II) и олово (IV) переходят в органическую фазу в виде хлоридных ацидокомплексов высшего порядка [SnCl₄]²⁻ или [SnCl₆]²⁻ с протонированной формой

Ключевые слова: экстракция, расслаивающиеся системы, ионы олова (IV), морин, флуориметрия

реагента, сольватированные сульфосалицилатом антипириния (*рис. 1*).

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены оптимальные условия образования двух жидких фаз и количественного извлечения ионов олова в расслаивающейся системе Ant – SSA – H₂O. Необходимо отметить, что существенным достоинством органической фазы, образованной Ant и SSA, является не только ее хорошая растворимость в воде, но и большая экстракционная и буферная емкость.

Дополнительные исследования показали, что экстракция микроколичеств ионов олова (II, IV) в оптимальных условиях



аналогична кривой распределения макроколичеств элемента между двумя фазами, что делает возможным разработку, например, экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) с морином.

Морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавонон) образует с оловом окрашенное в желтый цвет комплексное соединение в соотношении 1 : 1, флуоресцирующее в ультрафиолетовом свете. Как фото- и флуориметрический реагент на олово (IV) морин известен давно [7, 8]. Максимум светопоглощения комплекса олова с морином наблюдается в области 415-420 нм при pH 2, а молярный коэффициент светопоглощения (ϵ) равен 27400.

Определение ионов олова (IV)

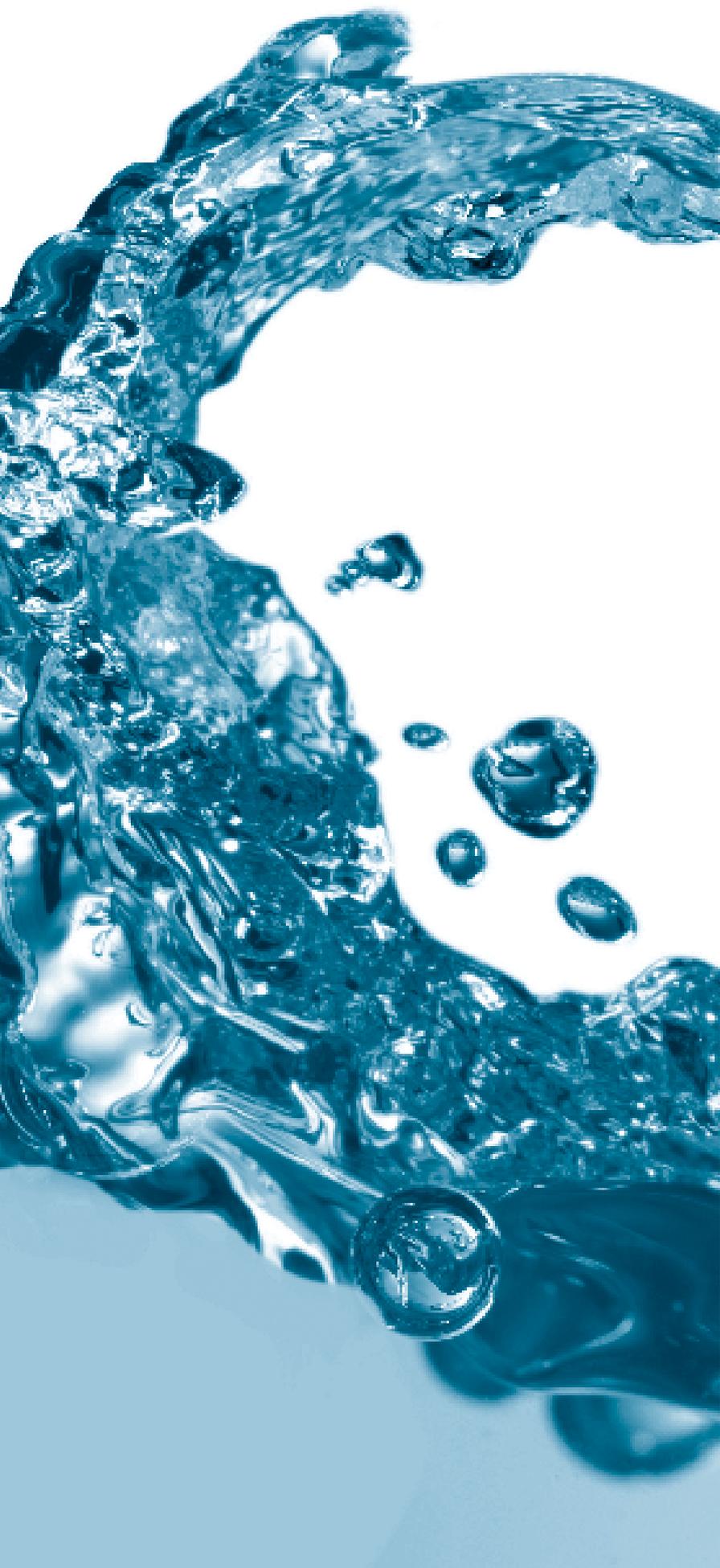
Методика предназначена для определения массовой концентрации олова в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М».

К нейтральному или слабокислому анализируемому раствору, содержащему 2-80 мкг ионов олова (IV), добавляют 1,13 г Ant, 0,76 г SSA и 1,48 г хлорида калия. Общий объем водной смеси доводят до 10 мл деионизированной водой и встряхивают в течение 20-30 сек. После полного расслоения и просветления водную фазу отделяют от органической и к последней прибавляют 3 мл этилового спирта, 2 мл раствора HCl с концентрацией 2 моль/л, приготовленного на деионизированной воде, и 1 мл 0,1 %-ного спиртового раствора морины, в результате чего происходит растворение органической фазы. Объем раствора доводят до 15 мл деионизированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 25-30 мин. Указанный промежуток времени необходим для перекомплексовки олова и стабилизации анализируемого сигнала. Раствор приобретает желтый цвет, который под действием ультрафиолетового света флуоресцирует. Анализируемый раствор комплексного соединения олова с морином фильтруют в кювету и измеряют сигнал флуоресценции на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М», используя соответствующие светофильтры. Прибор автоматически вычисляет концентрацию олова в пробах воды при помощи градуировочной зависимости, заложенной в память анализатора.

Предлагаемый способ экстракционно-флуориметрического определения ионов олова обладает высокой чувствительно-



стью и избирательностью. Исследование мешающего влияния ряда посторонних ионов представлено в *табл. 1*. Щелочные металлы не мешают определению, т.к. в оптимальных условиях комплексообразования олова (IV) не экстрагируются. Не мешают также сульфаты и нитраты. Кальций, магний, кобальт (II), никель (II), марганец (II) не мешают определению олова (IV) в количествах, не превышающих содержание элемента в 250 раз. Допустимо присутствие ионов цинка, меди (II) и свинца (II) в отношении Me : Sn = 100 : 1. Максимальное мешающее влияние на определение олова (IV) оказывают более чем двукратные избытки ионов алюминия и железа (III). Влияние алюминия обусловлено его способностью к образованию флуоресцирующего комплекса с морином [9], максимум светопоглощения которого практически совпадает с максимумом поглощения анализируемого комплекса. Железо (III) образует с SSA [9] и Ant [10] ярко окрашенные соединения красного цвета, что, в свою очередь, занижает сигнал флуоресценции. Мешающее влияние ионов железа (III) можно устранить аскорбиновой кислотой, которая восстанавливает ионы железа до степени окисления +2. Однако следует избегать избытка аскорбиновой кислоты, т.к. после Fe (III) в процессе восстановления будут участвовать ионы олова (IV), что приведет к занижению результатов измерения. По этой же причине нежелательно присутствие других сильных восстановителей (*табл. 1*).



Разработанный метод экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) имеет ряд преимуществ перед известными вариантами определения микроколичеств данного элемента. Так, в отличие от способа [11], основанного на экстракции ионов олова (II) в расслаивающейся системе с гексилдиантипирилметаном и пирокатехиновым фиолетовым, в предлагаемой нами методике используются недорогие и распространенные реагенты, повышается чувствительность определения и не требуется нагревание экстракционной системы до 70-80 °С для расслаивания. В другом варианте определения олова [12], включающем в себя стадии экстракции элемента в толуол в виде иодида олова (IV), реэкстракции последнего раствором хлороводородной кислоты и образования флуоресцирующего комплексного соединения с морином, можно выделить следующие недостатки: многостадийность и трудоемкость анализа и использование токсичных органических растворителей (толуол).

Заключение

Таким образом, в предлагаемом варианте экстракции и дальнейшего флуориметрического определения ионов олова (IV) с морином сочетаются выше указанные преимущества по сравнению с известными методиками, что повышает чувствительность и простоту анализа, исключает применение токсичных органических растворителей, повышая тем самым безопасность работы химиков-аналитиков.

Литература

1. Петров Б. И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота / Б. И. Петров, С. И. Рогожников // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 2. С. 247-251.
2. Дегтев М. И. Изучение экстракции ионов кобальта (II) и цинка (II) расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты / М. И. Дегтев, Е. Н. Аликина // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 136-140.
3. Петров Б. И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота / Б. И. Петров, А. Е. Леснов, С. А. Денисова // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2003. № 29. С. 28-36.

4. Рогожников С. И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающихся системах, образованных водой, антипирином и хлоруксусными кислотами. Автореф. дис... канд. хим. наук. Рига, 1985. 16 с.
5. Петров Б. И. Экстракционные системы с антипирином. Использование нетипичных экстракционных систем с антипирином и его производными в аналитической химии / Б. И. Петров, С. В. Темерев // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5-ти томах. М.: Граница, 2007. Т. 4. С. 38.
6. Спиваковский В. Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.
7. Гинзбург Л. Б. Определение малых количеств олова в рудах флуоресцентным и колориметрическим методами / Л. Б. Гинзбург, Э. П. Шкробот // Заводская лаборатория. 1957. Т. 23. № 5. С. 527-533.
8. Столяров К. П. Фотометрическое определение олова с морином / К. П. Столяров, В. Г. Погодаева, Н. Е. Кузьмина // Вестник Ленинградского университета. 1968. № 10. С. 133-136.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.
10. Петров Б. И. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) в расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту / Б. И. Петров, С. И. Рогожников // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 10. С. 1848-1852.
11. Дегтев М. И. Новый вариант экстракционно-фотометрического определения олова (II) без применения органического растворителя / М. И. Дегтев, Н. В. Порошина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 5. С. 9–11.
12. Определение олова в воде. Методика М 01-18-2010. 2010. Электронный ресурс: <http://lumex.ru/metodics/10AR01.05.17-1.pdf>

O.N. Popova, M.I. Degtev

NEW VARIANT OF EXTRACTION-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF STANNIC IONS

Stannic extraction in a water-soluble splitting system of antipyrine — sulphosalicylic acid — water was investigated. Following determination as fluorescent complex compound with morin was carried out. Optimal conditions of the extraction and the stannic determination were found. Interference impact of foreign ions on extraction-fluorometric determination of stannic trace amount was viewed.

Key words: extraction, splitting systems, stannic ions, morin, fluorometry