

УДК 66.061.352

ЭКСТРАКЦИЯ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОФИЛЬНУЮ ИОННУЮ ЖИДКОСТЬ С КРАУН-ЭФИРОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ

Д.И. Джигайло, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, А.Г. Вендило*, К.И. Попов**, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии; e-mail: pletnev@analyt.chem.msu.ru)

Показана возможность использования гидрофильной ионной жидкости – тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния – для экстракции ионов металлов с дициклогексил-18-краун-6. В качестве высаливателя, обеспечивающего образование двух несмешивающихся фаз в системе ионная жидкость–вода, использован сульфат магния. Определена зависимость коэффициентов распределения ионов щелочных и щелочноземельных металлов от значения pH водной фазы, изучено влияние концентрации высаливателя на эффективность экстракции.

Ключевые слова: ионные жидкости, экстракция металлов, высаливание.

Растворители, традиционно используемые в жидкостно-жидкостной экстракции (эфиры, бензол, хлороформ и т.д.), обладают рядом недостатков, среди которых несоответствие современным экологическим требованиям, горючесть и взрывоопасность. Перспективной альтернативой их использованию являются ионные жидкости (ИЖ) – низкоплавкие ($T_{пл} < 100^\circ\text{C}$) органические соли. Практически все ИЖ нелетучи, а следовательно, не загрязняют воздух рабочей зоны; многие из них имеют широкий температурный диапазон существования жидкой фазы, малотоксичны, не воспламеняются, термически и гидролитически стабильны.

Для экстракции ионов металлов в ИЖ из водных растворов, как правило, применяют подходящие комплексообразующие реагенты, например, краун-эфиры в случае щелочных и щелочноземельных металлов [1–8]. На эффективность экстракции и ее механизм наряду с реагентом в значительной мере влияет природа ИЖ [1, 2]. Подбором ИЖ можно в широких пределах (на порядки величины) изменять коэффициенты распределения целевых ионов.

К сожалению, ассортимент пригодных для экстракции ионных жидкостей ограничен. Далеко не все ИЖ способны образовывать с водой гетерогенные двухфазные системы. Кроме того, многие из несмешивающихся с водой ИЖ, в частности содержащие анион бис(трифторметилсульфонил)амида, дороги.

Однако в экстракции можно использовать и водорастворимые (гидрофильные) ИЖ, если добиться разделения фаз при помощи подходящего высаливающего агента [9, 10]. В настоящей работе исследована возможность применения в экстракции гидрофильной ионной жидкости тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния (БМПТФ). Ранее получены данные о комплексообразовании краун-эфиров с ионами щелочных металлов в БМПТФ [11–13]. Кристаллические хлорид, нитрат и перхлорат натрия в этой среде практически нерастворимы, а растворимость в ней дибензо-18-краун-6 и 18-краун-6 оказалась очень хорошей (0,2 М при 20–25°C), на несколько порядков выше, чем в воде. В то же время добавление к БМПТФ воды резко повышает растворение в ней неорганических солей натрия, не снижая при этом растворимости дибензо-18-краун-6. В растворителе, содержащем 0,7 мольных долей воды и 0,3 мольных долей БМПТФ, устойчивость комплексов цезия и натрия с 18-краун-6 повышается на порядок по сравнению с водой (при этом устойчивость комплексов цезия выше, чем натрия).

Таким образом, можно ожидать, что при условии отделения от воды в самостоятельную фазу тетрафторборат N-бутил-4-метилпиридиния пригоден для извлечения ионов щелочных (и щелочноземельных) металлов с краун-эфирами.

* ФГУП Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ; ** Московский государственный университет пищевых производств.

Экспериментальная часть

В работе использовали краун-эфир дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) (“х.ч.”, смесь диастереомеров; ВНИПИМ, Россия) и ионную жидкость – тетрафторборат N-бутил-4-метилпиридиния, БМПТФ (“Merck”, Германия).

Растворы ДЦГ18К6 ($1,5 \cdot 10^{-1}$ М) готовили по точной навеске. Исходные водные растворы NaNO_3 , KNO_3 , CsNO_3 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями $1,5 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением точных навесок солей металлов (“ч.д.а.”). Рабочие растворы получали последовательным разбавлением исходных. Насыщенные растворы Na_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Na_2HPO_4 и MgSO_4 готовили растворением в дистиллированной воде соответствующих солей (“х.ч.”) до выпадения осадка. Для установления требуемых значений pH водных фаз использовали растворы LiOH (“х.ч.”) и HNO_3 (“ч.д.а.”). При необходимости из данных растворов готовили промежуточные, более разбавленные. Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре “pH-410” (“Аквилон”, Россия) со стеклянным комбинированным электродом “ЭСК-10601/7”. Фотометрические измерения проводили на пламенном фотометре “ФПА-2” (Россия). Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре “UV-2201” (“UV-Vis Recording Spectrophotometer”, кварцевые кюветы $l = 1$ см (“Shimadzu”, Япония).

Подбор высаливателя. В качестве высаливателя для БМПТФ использовали Na_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Na_2HPO_4 и MgSO_4 . В стеклянные пробирки при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) вносили 0,5 мл БМПТФ, приводили в контакт с 2,0 мл насыщенного водного раствора каждой соли и встряхивали в течение 15 мин на механическом вибраторе. Эксперимент проводили также и с более разбавленными растворами сульфата магния (2,15; 1,24 и 0,46 М) при исходных объемах водной и органической фаз 2,5 и 0,5 мл соответственно. Во всех случаях определяли объемы высоленных фаз (с точностью до 0,01 мл) и испытывали их способность растворять ДЦГ18К6.

Экстракция нитратов металлов в БМПТФ в отсутствие краун-эфира. В стеклянные пробирки вводили необходимое количество водных растворов сульфата магния и нитрата экстрагируемого металла (Na, Cs; в случае Sr экстракцию не изучали вследствие образования осадка SrSO_4), устанавливали нужное значение pH (объем водных фаз составлял 2,5 мл, а исходная концентрация металла – $1,5 \cdot 10^{-3}$ М), добавляли 0,5 мл БМПТФ и встряхивали на механическом вибраторе 2 ч при комнатной температуре.

Экстракция нитратов металлов в БМПТФ в присутствии краун-эфира. В стеклянные пробирки вносили необходимое количество нитрата экстрагируемого металла, сульфата магния, устанавливали нужное значение pH (при этом объем водных фаз составлял 2,5 мл, а исходная концентрация металла – $1,5 \cdot 10^{-3}$ М), добавляли 0,5 мл БМПТФ и встряхивали на механическом вибраторе в течение 15 мин, фазы разделяли. Определяли объемы высоленных фаз (с точностью до 0,01 мл) и растворяли в ней точную навеску ДЦГ18К6 для установления концентрации $1,5 \cdot 10^{-1}$ М. Затем фазы объединяли и снова встряхивали в течение 2 ч при комнатной температуре.

Дальнейший ход опытов для обеих серий одинаков: после достижения равновесия фазы разделяли, определяли объемы высоленных фаз. Контроль за содержанием металлов осуществляли по водной фазе и ИЖ-фазе (для магния – только по водной фазе).

В случае извлечения стронция методику модифицировали (при непосредственном добавлении высаливателя к водному раствору $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ выпадает осадок сульфата стронция). Поэтому к водному раствору $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 мл; $7,5 \cdot 10^{-3}$ М) добавляли 0,5 мл раствора ДЦГ18К6 в БМПТФ и встряхивали в течение 15 мин. Затем добавляли 2,0 мл раствора высаливателя и встряхивали в течение 2 ч. В остальном методика совпадала с описанной выше.

Цезий определяли спектрофотометрически по методике [14] в виде комплекса $\text{Cs}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм). Остальные металлы определяли пламенной фотометрией методом ограничивающих растворов, приготовленных так, чтобы компенсировать возможные матричные эффекты.

Результаты и их обсуждение

Подбор высаливателя. При высаливании такими насыщенными водными растворами, как Na_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Na_2HPO_4 и MgSO_4 , в системе вода–БМПТФ наблюдается образование двух несмешивающихся жидких фаз.

При этом в случае Na_2SO_4 и MgSO_4 обогащенная ИЖ высоленная фаза (фаза ИЖ) располагается над обогащенной высаливателем высаливающей фазой (водная фаза). В случае $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и Na_2HPO_4 фаза ИЖ располагается под водной фазой. Эффективность высаливания характеризуют данные, приведенные в табл. 1.

Для фаз ИЖ, высоленных Na_2HPO_4 и MgSO_4 , установлена способность растворять ДЦГ18К6 без потери несмешиваемости с водной фазой. Как видно, MgSO_4 – наиболее эффективный из опробованных

Т а б л и ц а 1

Эффективность высаливания

Высаливатель	Отношение объема высоленной фазы к исходному объему ИЖ, $V_{ИЖ}/V_{ИЖ}^0$
Na ₂ SO ₄	0,40
CH ₃ COONH ₄	0,80
Na ₂ HPO ₄	0,84
MgSO ₄	0,90

высаливателей (свободная энергия гидратации соли весьма значительна и составляет -2910 кДж/М [15]). В дальнейших экспериментах использовали именно этот высаливатель, дополнительное преимущество которого состоит в том, что магний дает с краун-эфирами менее устойчивые комплексы, чем натрий или аммоний [16].

Было изучено высаливающее действие более разбавленных, чем насыщенный, растворов сульфата магния. Для растворов MgSO₄ при концентрации 2,15; 1,24 и 0,46 М отношение объема высоколенной фазы к исходному объему ИЖ составляет 0,8; 0,7 и 0,3 соответственно. В дальнейшем использовали раствор MgSO₄ с двумя первыми значениями концентраций, поскольку в этом случае эффективность высаливания можно считать приемлемой.

Распределение катиона высаливателя между водной и ИЖ-фазами. Принимая во внимание высокую концентрацию высаливателя, проверяли возможность перехода катиона магния из воды в ИЖ-фазу как непосредственно при высаливании, так и в присутствии краун-эфира. Данные представлены в табл. 2. Как видно, магний в заметных количествах переходит в ИЖ-фазу даже в отсутствие краун-эфира. В присутствии краун-эфира извлечение повышается. В слу-

чае 2,15 М высаливающего раствора увеличение концентрации магния в ИЖ-фазе примерно соответствует концентрации введенного краун-эфира, что указывает на практически полное связывание ДЦГ18К6 в комплексе.

Интересно отметить, что в присутствии краун-эфира эффективность высаливания ИЖ (характеризуемая отношением $V_{ИЖ}/V_{ИЖ}^0$) заметно увеличивается.

Экстракция щелочных и щелочноземельных металлов. Натрий и цезий в определенной степени извлекаются в ИЖ-фазу в отсутствие краун-эфира. При концентрации высаливателя 2,15 М коэффициент распределения $D_{Na} = 1,4 \pm 0,2$ ($n = 4$, $P = 0,95$), а $D_{Cs} = 1,0 \pm 0,2$ ($n = 6$, $P = 0,95$). Как видно, полученные коэффициенты распределения металлов близки к коэффициенту распределения магния (следует отметить, что коэффициенты распределения для магния и других катионов определены в разных концентрационных диапазонах) и относительно невелики. Заметим, что, по литературным данным [17], в случае родственных БМПТФ ионных жидкостей – тетрафтороборатов N-октил-3-метилпиридиния и N-октил-4-метилпиридиния (эти ИЖ гидрофобны [18, 19] и пригодны для экстракции без высаливателя) извлечения натрия и цезия вообще не наблюдается.

При введении в экстракционную систему краун-эфира коэффициенты распределения натрия и цезия (а также калия и стронция) достигают заметных значений и существенно превышают коэффициент распределения магния (рисунок, табл. 3).

Таким образом, введение краун-эфира позволяет селективно и эффективно извлекать в ИЖ-фазу ион калия. В целом ряд селективности извлечения (при постоянной концентрации высаливателя) отвечает классической для краун-эфиров “18-6” последовательности [20]: $K^+ > Cs^+ > Na^+$, соблюдающейся, по данным [2], и для экстракции в гидрофобные ИЖ. Этот ряд соответствует последовательности изменения

Т а б л и ц а 2

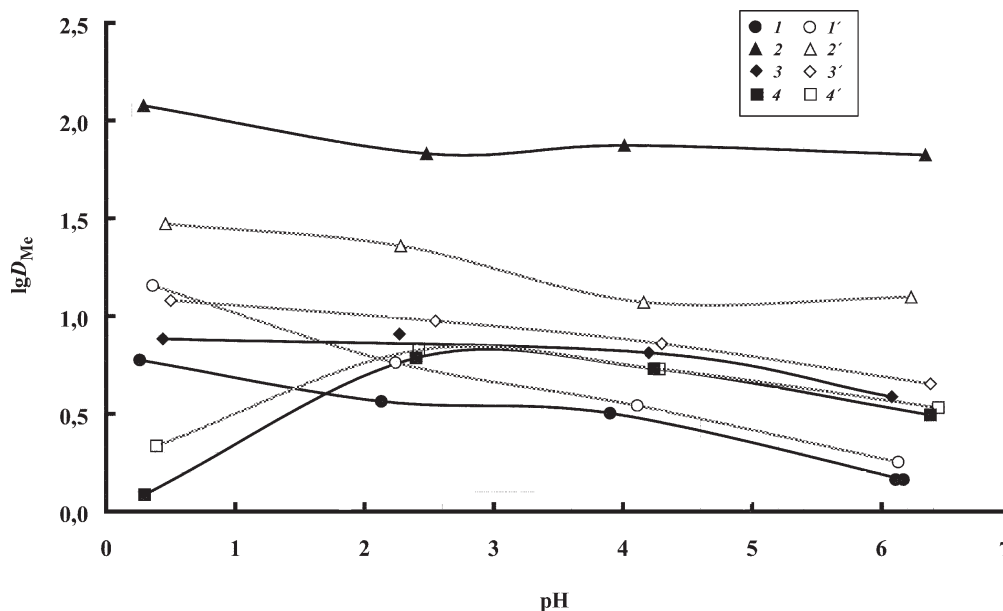
Распределение Mg²⁺ между водной и ИЖ-фазами в системах БМПТФ – H₂O – MgSO₄ и ДЦГ18К6 – БМПТФ – H₂O – MgSO₄

$c(\text{MgSO}_4)$, М	$c(\text{ДЦГ18К6})$, М	pH	D_{Mg}	R_{Mg} , %	$V_{ИЖ}/V_{ИЖ}^0$
1,24	0	2,3	1,10	13,33	0,70
2,15	0	2,5	1,19	16,01	0,80
1,24	$1,5 \cdot 10^{-1}$	2,6	1,65	20,08	0,76
2,15	$1,5 \cdot 10^{-1}$	2,8	1,60	23,45	0,96

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициентов селективности $\alpha_{Me/Mg} = D_{Me}/D_{Mg}$ (Me = Na, K, Cs, Sr) в системе ДЦГ18К6 – БМПТФ – H₂O – MgSO₄ (pH = 2–3)

Me ⁿ⁺	c(MgSO ₄), М	D _{Me}	$\alpha_{Me/Mg}$
Na ⁺	1,24	5,77	3,50
	2,15	3,66	2,29
K ⁺	1,24	22,9	13,9
	2,15	67,8	42,4
Cs ⁺	1,24	9,44	5,72
	2,15	8,09	5,06
Sr ²⁺	1,24	6,68	4,05
	2,15	6,10	3,81



Зависимости коэффициентов распределения катионов металлов в системе ДЦГ18К6–БМПТФ–H₂O–MgSO₄ от pH ($V_{\text{БМПТФ}} = 0,5$ мл; $V_{\text{выс}} = 2,5$ мл; $C_{\text{MgSO}_4} = 1,24$ М (1', 2', 3', 4') или 2,15 М (1, 2, 3, 4); $C_{\text{ДЦГ18К6}} = 1,5 \cdot 10^{-1}$ М; $t = 2$ ч; $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$). Обозначения: 1, 1' – NaNO₃; 2, 2' – KNO₃; 3, 3' – CsNO₃; 4, 4' – Sr(NO₃)₂

констант устойчивости комплексов ДЦГ18К6 с ионами металлов*.

Как видно из табл. 3, концентрация высаливателя заметно влияет на распределение ионов металлов. Ее увеличение приводит к снижению эффективности экстракции натрия, цезия и стронция. Однако для калия наблюдается прямо противоположная картина: при увеличении C_{MgSO_4} с 1,24 до 2,15 М коэффициент распределения увеличивается втрое. Для установле-

ния причин этого явления необходимо провести отдельное исследование. Одно из возможных объяснений состоит в том, что увеличение концентрации сульфата магния может влиять на экстракцию двояким образом: с одной стороны, увеличивать коэффициент распределения комплекса с краун-эфиром (вследствие высаливания); с другой стороны, снижать закомплексованность целевого металла краун-эфиром (вследствие конкуренции катиона магния, присутствующего

*В настоящее время нами ведутся исследования по определению констант устойчивости комплексов ЦМ с краун-эфиром в БМПТФ. В частности, уже показано, что устойчивость комплексов цезия с 18-краун-6 и с дибензо-18-краун-6 в системах БМПТФ–вода выше, чем натрия, в согласии с экстракционными данными.

в большом избытке). Для калия, образующего наиболее прочный комплекс, может доминировать первый фактор, для прочих металлов – второй. Полученные результаты подтверждают возможность использования гидрофильной ионной жидкости БМПТФ для извлечения ионов щелочных и щелочноземельных ме-

таллов с краун-эфиром из водных растворов. Несмотря на особенности, вызванные присутствием высаливателя, ряд эффективности экстракции совпадает с наблюдающимся при использовании (большинства) несмешивающихся с водой молекулярных растворителей и ионных жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietz M.L. // Sep. Sci. and Technol. 2006. **41**. P. 2047.
2. Chun S., Dzyuba S.V., Bartsch R.A. // Anal. Chem. 2001. **73**. P. 3737.
3. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V. // Anal. Chem. 2004. **76**. P. 2773.
4. Chen P.-Y. // Electrochim. Acta. 2007. **52**. P. 5484.
5. Dietz M., Stepinski D.C. // Green Chem. 2005. **7**. P. 747.
6. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V., Buchanan A.C. // J. Alloys Comp. 2006. **418**. P. 195.
7. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V., Buchanan A.C., Holbrey J.D., Bridges N.J., Rogers R.D. // Anal. Chem. 2004. **76**. P. 3078.
8. Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. P. 1201.
9. Gutowski K.E., Broker G.A., Willauer H.D., Huddleston J.G., Swatloski R.P., Holbrey J.D., Rogers R.D. // J. Am. Chem. Soc. 2003. **125**. P. 6632.
10. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Griffin S.T., Rogers R.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. **39**. P. 3596.
11. Попов К.И., Ренккомьяки Х., Ханну-Кууре М., Куокканен Т., Лайюнен М., Вендילו А.Г., Глазкова И.В., Лайюнен Л.Х.Дж. // Координационная химия. 2007. **33**. № 6. С. 403.
12. Popov K., Ronkkomaki H., Hannu-Kuure M., Kuokkanen T., Lajunen M., Vendilo A., Oksman P., Lajunen L.H.J. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2007. **59**. P. 377.
13. Popov K., Vendilo A., Ronkkomaki H., Hannu-Kuure M., Kuokkanen T., Lajunen M., Pletnev I., Djigailo D., Lajunen L.H.J. // International Conference "Complexing Agents between Science, Industry, Authorities and Users". Monte Verita, Ascona – Switzerland. March 11 – 16. 2007. P. 104.
14. Boguslawska K., Cygacski A. // Z. Anal. Chem. 1972. **261**. Heft 4/5. S. 392.
15. Marcus Y. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. **87**. P. 2995.
16. Kolthoff I.M. // Can. J. Chem. 1981. **59**. P. 1548.
17. Papaiconomou N., Lee J.-M., Salminen J., Stosch M., Prausnitz J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. **47**. P. 5080.
18. Papaiconomou N., Yakelis N., Salminen J., Bergman R., Prausnitz, J.M. // J. Chem. Eng. Data. 2006. **51**. P. 1389.
19. Papaiconomou N., Salminen J., Lee J.-M., Prausnitz J.M. // J. Chem. Eng. Data. 2007. **52**. P. 833.
20. Плетнев И.В. Комплексообразование и селективность. В кн.: Макроциклические соединения в аналитической химии / Под ред. акад. РАН Ю.А. Золотова и Н.М. Кузьмина. М., 1993. С. 35.

Поступила в редакцию 08.09.08

EXTRACTION OF NITRATES OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS WITH CROWN ETHER INTO HYDROPHILIC IONIC LIQUID IN THE PRESENCE OF SALTING-OUT AGENT

D.I. Djigailo, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova, A.G. Vendilo, K.I. Popov, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

It was shown that the hydrophilic ionic liquid N-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate (BMPTF) is suitable for the extraction of metal ions with dicyclohexano-18-crown-6. Magnesium sulphate was used as salting-out agent, providing the formation of two immiscible phases in the system ionic liquid – water. The pH profiles of the extraction of alkali and alkaline earth metals have been determined; the influence of salting-out agent concentration on the recoveries has been investigated.

Key words: ionic liquids, extraction of metals, out-salting.

Сведения об авторах: Джигайло Дмитрий Иванович – аспирант химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (djigailo@yandex.ru); Смирнова Светлана Валерьевна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (smirnova@analyt.chem.msu.ru); Торочешникова Ирина Ивановна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (939-46-08); Вендילו Андрей Григорьевич – зам. директора по научной работе ФГУП Научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых химических веществ, канд. хим. наук (vendilo@ekos-1.ru); Попов Константин Иванович – зав. кафедрой физической и коллоидной химии Московского государственного университета пищевых производств, докт. хим. наук (ki-popov@mtu-net.ru); Плетнев Игорь Владимирович – вед. науч. сотр. (pletnev@analyt.chem.msu.ru), докт. хим. наук.