

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИХЛОРАЦЕТАТ-ИОНОВ

The possibility of solvating additives (trifluoroacetophenone derivatives) application in the creation of high-selective extraction-photometric methods for hydrophilic carboxylate-anions determination has been investigated.

It has been shown, the solvating additives application results in the considerable increasing of the trichloroacetate-anion exchange extraction efficiency and selectivity in the extraction systems with higher quaternary ammonium salts toluene solutions. The high-selective extraction-photometric method for the trichloroacetate determination, which permit to increase the determination selectivity in presence of interfering anions, has been developed. The data of research can be used in the creation of extraction-photometric methods for other carboxylate-anions determination.

Введение. Ранее было установлено, что введение в органическую фазу анионообменных экстракционных систем сольватирующих добавок (нитрозамещенных трифторацетофенонов) приводит к значительному повышению эффективности экстракционного извлечения карбоксилатов [1].

Целью данной работы было изучение возможности применения высокоэффективных сольватирующих добавок для создания селективных экстракционно-фотометрических методик определения гидрофильных карбоксилат-ионов.

Основная часть. Экстракционно-фотометрическое определение анионов галоацетатов может быть проведено по реакции



где R_4N^+ – катион высшей четвертичной аммониевой соли (ЧАС); Kp^- – анион кислотного красителя; An^- – анализируемый анион; (о) и (в) – органическая и водная фазы соответственно.

Условия проведения анионообменной реакции должны быть подобраны таким образом, чтобы она была максимально смещена вправо, т. е. в сторону максимальной экстракции определяемых анионов. В этом случае бесцветные анионы вытесняют из органической фазы в водную фазу эквивалентное количество окрашенных анионов кислотного красителя, и фотометрирование водной фазы позволяет точно определить исходную концентрацию органических анионов в анализируемом растворе. Степень извлечения этих анионов будет тем больше, чем выше константа обмена $K_{Kp^-}^{An^-}$ и чем больше отношение исходных концентраций экстрагента и определяемого вещества. Однако при больших избытках экстрагента возрастает светопоглощение холостой пробы, поэтому на практике, как правило, используют 5–10-кратные избытки экстрагента.

Минимально необходимое значение $K_{Kp^-}^{An^-}$ может быть рассчитано, исходя из заданной

степени извлечения определяемого аниона R_{An} и избытка экстрагента N :

$$R_{An} = \frac{[R_4N^+An^-]}{C_{0,An^-}} = \frac{[Kp^-]}{C_{0,An^-}}, \quad (1)$$

$$N = \frac{C_{0,R_4N^+Kp^-}}{C_{0,An^-}}, \quad (2)$$

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{[Kp^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])(C_{0,An^-} - [Kp^-])}, \quad (3)$$

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{R_{An}^2}{(N - R_{An})(1 - R_{An})}. \quad (4)$$

Для $R_{An} = 0,95$ и 5-кратного избытка экстрагента минимально необходимое значение константы обмена составляет 4,5. При увеличении степени экстракции до 99% минимальное значение константы обмена также возрастает и становится равным 25.

Вышесказанное не означает, что нельзя проводить анализ, если степень экстракции определяемого аниона меньше 95%. В случае небольших степеней экстракции меняется форма градуировочного графика – из прямолинейного с тангенсом угла наклона, равным молярному коэффициенту светопоглощения используемого красителя, он становится параболическим, смещается в область более низких значений оптической плотности, и его наклон уменьшается. Это приводит к снижению чувствительности и повышению нижнего предела обнаружения определяемых анионов.

Как правило, в анализируемом растворе одновременно находятся несколько анионов различной степени гидрофобности, которые вступают в параллельно протекающие реакции анионного обмена с экстрагентом, повышают оптическую плотность равновесного водного раствора и тем самым приводят к завышению результатов анализа.

Оценка мешающего влияния таких посторонних анионов (B^-) может быть выполнена на основе известных констант обмена $K_{Kp^-}^{An^-}$ и $K_{Kp^-}^{B^-}$. Для двух параллельно протекающих анионообменных реакций



количество красителя, вытесненного в водную фазу, сложным образом зависит от соответствующих констант обмена и исходных концентраций основного и мешающего анионов, а также экстрагента.

Рассмотрим случай, когда в экстракционной системе находится избыток экстрагента по отношению и к основному, и к мешающим ионам. Ошибка в установлении концентрации основных анионов будет определяться концентрацией анионов красителя $[Kp^-]_6$, создающейся в ходе анионообменной реакции (6). Пусть концентрации красителя, вытеснившиеся по двум параллельно протекающим реакциям, отвечают условию: $[Kp^-]_5 = n[Kp^-]_6$. Запишем выражение для концентрационной константы обмена реакции (6):

$$K_{Kp^-}^{B^-} = \frac{[Kp^-][R_4N^+B^-]}{[R_4N^+Kp^-][B^-]}, \quad (7)$$

$$K_{Kp^-}^{B^-} = \frac{[Kp^-][Kp^-]_6}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])(C_{0,B^-} - [Kp^-]_6)}, \quad (8)$$

где $[Kp^-]$ – суммарная равновесная концентрация красителя в водной фазе, равная $[Kp^-]_5 + [Kp^-]_6$.

Выразив $[Kp^-]_6$ и $[Kp^-]$ через $[Kp^-]_5$, а затем $[Kp^-]_5$ через R_{An} и N , и произведя алгебраические преобразования, получим уравнение взаимосвязи экстракционных и концентрационных параметров:

$$K_{Kp^-}^{B^-} = \frac{(n+1)R_{An}^2}{\left\{ nN - (n+1)R_{An} \right\} \left\{ n \frac{C_{0,B^-}}{C_{0,An^-}} - R_{An} \right\}}. \quad (9)$$

Это выражение позволяет оценить фактор селективности F – то предельное соотношение мешающих и основных анионов, которое приведет к относительной ошибке определения основных анионов 100% / n при степени экстракции основных анионов R_{An} и избыточной концентрации экстрагента в N раз.

Такие предварительные расчеты дают возможность оценить селективность экстракционно-фотометрической методики для анализируемых объектов с известным или предполагаемым ионным составом и в случае необходимости скорректировать параметры экстракционной системы в сторону большей ее эффективности.

В качестве примера рассмотрим определение трихлорацетат-ионов (TXA^-) в присутствии перхлорат-ионов при использовании в качестве органической фазы толуольного раствора пикрата тринилоктадециламмония ($TНОДА^+Pic^-$). Соответствующие константы обмена равны:

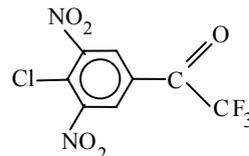
$$K_{Pic^-}^{TXA^-} = 2,14 \cdot 10^{-5}; \quad K_{Pic^-}^{ClO_4^-} = 1,0 \cdot 10^{-3}.$$

Степень экстракции трихлорацетат-анионов при 10-кратном избытке экстрагента составит, согласно (4), всего 1,45%. По уравнению (9) рассчитаем фактор селективности как предельное соотношение концентраций перхлорат-ионов и трихлорацетат-ионов, которое дает 10%-ную ошибку в определении трихлорацетат-ионов. При $n = 10$, $N = 10$ и данном значении R находим, что

$$F = \frac{C_{0,ClO_4^-}}{C_{0,TXA^-}} = 0,00377.$$

Это значение показывает, что в данных условиях экстракция неселективна.

Для модифицирования органической фазы можно применить сольватирующую добавку S



которая по результатам исследований [1] являлась высокоэффективной в анионообменной экстракции карбоксилатов.

Если в органическую фазу экстракционной системы с участием трихлорацетат-ионов ввести данную сольватирующую добавку в концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М, тогда $K_{Pic^-}^{TXA^-} = 1,97 \cdot 10^{-2}$; $K_{Pic^-}^{ClO_4^-}$

практически не изменяется; и при тех же условиях (10-кратный избыток экстрагента) степень извлечения трихлорацетат-ионов R' будет составлять уже 35,1%, а фактор селективности по отношению к перхлорат-ионам равен 1,45, т. е. в 380 раз выше, чем в системе без сольватирующей добавки.

Значения факторов селективности экстракции трихлорацетат-ионов в присутствии некоторых других анионов (в значительной мере мешающих определению трихлорацетат-ионов) при тех же условиях (см. выше) с учетом изменения констант обмена приведены в таблице.

Видно, что использование данной сольватирующей добавки приводит к значительному увеличению селективности экстракционного извлечения трихлорацетат-ионов.

На основе полученных данных была разработана экстракционно-фотометрическая методика определения трихлорацетат-ионов.

Таблица

**Факторы селективности экстракционного
определения трихлорацетат-ионов
в присутствии посторонних анионов**

Анион	F_0 в системе без добавки	F в системе с добавкой S	F / F_0
ClO_4^-	0,00377	1,45	380
SCN^-	0,0382	12,6	330
NO_3^-	2,17	416	190
Br^-	18,4	1120	60

Приготовление раствора экстрагента.

Навеску 0,1550 г ТНОДА⁺Г⁻ растворяют в 100 мл толуола. Отдельно готовят 500 мл водного 0,02 М раствора пикрата натрия. Для перевода ТНОДА⁺Г⁻ в пикратную форму толуольный раствор ТНОДА⁺Г⁻ переносят в делительную воронку, приливают ~100 мл приготовленного водного раствора пикрата натрия и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения фаз нижнюю водную фазу сливают, а органическую фазу обрабатывают следующей порцией раствора пикрата натрия. Полученный $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор ТНОДА⁺Pic⁻ (желтого цвета) промывают в делительной воронке 2–3 раза подщелоченной дистиллированной водой, фильтруют и помещают в колбу с пришлифованной пробкой. Для приготовления $2 \cdot 10^{-2}$ М толуольного раствора S навеску 0,5970 г растворяют в 100 мл толуола. Смесь полученных растворов может быть использована в качестве экстрагента при экстракционно-фотометрическом определении трихлорацетат-ионов.

Построение градуировочного графика. Для приготовления стандартных растворов трихлорацетата натрия в шесть сухих пробирок с пришлифованными пробками вносят соответственно 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора трихлорацетата натрия и доводят объемы до 10 мл дистиллированной водой с pH ~ 8. В каждую пробирку приливают по 5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М толуольного раствора ТНОДА⁺Pic⁻ и 5 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М толуольного раствора S. Пробирки термостатируют при 20°C и встряхивают на протяжении 5 мин. После расслоения фаз отбирают водную фазу, фильтруют через бумажный фильтр и фотометрируют в кювете $l = 0,5$ см относительно холостого раствора при длине волны 410 нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах A (оптическая плотность) – $C_{0, \text{ТХА}}$ (рисунок).

Проведение анализа. В зависимости от концентрации исходного раствора или содержания трихлорацетата в сухом веществе отбирают соответствующую аликвоту раствора (или растворяют соответствующую навеску веществ-

ва в дистиллированной воде и отбирают аликвоту полученного раствора), помещают в пробирку с пришлифованной пробкой, доводят объем раствора до 10 мл и приливают по 5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М толуольного раствора ТНОДА⁺Pic⁻ и 5 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М толуольного раствора S. Систему термостатируют при 20°C и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения фаз отбирают водную фазу, фильтруют через бумажный фильтр и фотометрируют в кювете $l = 0,5$ см относительно холостого раствора при длине волны 410 нм.

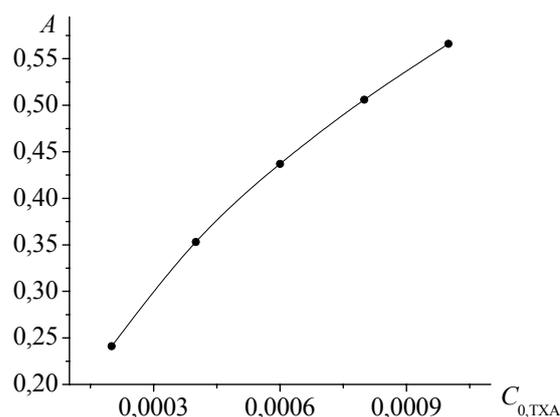


Рисунок. Градуировочный график
для определения трихлорацетат-ионов

По градуировочному графику находят концентрацию трихлорацетат-ионов в фотометрированном растворе и рассчитывают их содержание в исследуемой пробе.

Закключение. В результате применения сольватирующей добавки удалось добиться значительного повышения селективности экстракционно-фотометрического определения трихлорацетат-ионов. Разработанная экстракционно-фотометрическая методика может быть применена для определения трихлорацетат-ионов в депротенинизирующих растворах медицинских диагностических наборов и других объектах. Полученные данные можно использовать для разработки высокоселективных экстракционно-фотометрических методик определения других карбоксилат-ионов, например бензоатов и др.

Литература

1. Кийко, Т. Н. Применение сольватирующих добавок для повышения эффективности анионообменного экстракционного извлечения карбоксилат-анионов жидкими анионообменниками / Т. Н. Кийко, А. Л. Гулевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 35–37.