

А.Ю. Ускова, Б.И. Петров

Экстракция ионов цинка и кадмия гексафторфосфатом 1-бутил-3-метилимидазолия

A.Yu. Uskova, B.I. Petrov

Extracting Ions of Zinc and Cadmium by Hexafluorophosphate 1-Butyl-3-Methylimidazolium

Изучена экстракция цинка и кадмия ионной жидкостью – гексафторфосфатом 1-бутил-3-метилимидазолия. Показано, что поставщик хлорид-ионов (HCl, NaCl) в водной фазе не влияет на степень извлечения хлоридных комплексов цинка. Установлено большое влияние антипирина на эффективность экстракции. Ионы цинка в присутствии антипирина извлекаются в ионную жидкость из хлоридных растворов значительно полнее.

В отношении иодидных комплексов кадмия установлено, что они количественно извлекаются без введения дополнительных лигандов.

Ключевые слова: экстракция, цинк, кадмий, хлоридные, иодидные растворы, ионная жидкость, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, антипирин.

Экстракция – один из распространенных методов выделения и разделения веществ – широко применяется в технологии и анализе. В жидкость – жидкостной экстракции необходимо использовать не смешивающиеся с водой органические растворители, имеющие ряд недостатков (горючесть, токсичность и т.п.), что делает метод в целом малоприменимым для современных «чистых» производственных процессов и технологий.

Альтернативой общеизвестным органическим растворителям могут стать ионные жидкости (ИЖ) – расплавы некоторых органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они негорючи, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и малотоксичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток. Благодаря своим свойствам ИЖ экологичны, т.е. «дружелюбны окружающей среде» [1].

Пока исследования ИЖ ведутся в основном в области органической химии, катализа и электрохимии, примеры использования их для разделения и выделения еще немногочисленны. Но уже ясно, что уникальный набор свойств ИЖ открывает широкие перспективы. Так, в экстракции ионов, помимо прочих преимуществ, ИЖ интересны тем, что их компоненты

The extraction of zinc and cadmium by ionic liquid – hexafluorophosphate 1-butyl-3-methylimidazolium is examined. It is shown that chloride ions supplier (HCl, NaCl) in the aqueous phase does not affect on the degree of extraction of zinc chloride complexes. Antipyrine works on the extraction efficiency substantially. Zinc ions in the presence of antipyrine are extracted in the ionic liquid from chloride solutions much better.

With respect to cadmium iodide complexes it is revealed that they are quantitatively extracted without introducing additional ligand.

Key words: extraction, zinc, cadmium, chloride solutions, iodide solutions, ionic liquid, hexafluorophosphate 1-butyl-3-methylimidazolium, antipyrine.

могут служить гидрофобными противоионами, причем поставляемыми в весьма высокой концентрации [2].

Сильная гидратация ионов металлов в водной фазе снижает их сродство к гидрофобной фазе, поэтому возникает необходимость уменьшить гидратацию с помощью органических лигандов, которые способны обеспечивать гидрофобность образующихся комплексов [3].

Адаптация новых классов растворителей к традиционному жидкость–жидкостному разделению облегчается тем, что для количественного извлечения ионов металлов из водных растворов с различным анионным фоном можно использовать экстракционные реагенты, зарекомендовавшие себя при экстракции в обычные растворители.

Среди различных классов экстракционных реагентов широко известны производные пиразолона – антипирин, диантипирилметан и его гомологи, извлекающие в такие токсичные растворители, как хлороформ, дихлорэтан или нитробензол, порядка 50 элементов [4].

В работе представлены результаты изучения экстракции ионов цинка и кадмия в ИЖ – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия. Для увеличения степени извлечения ионов металлов из водных раство-

ров за счет комплексообразования использовали антипирин, имеющий хорошую растворимость в ИЖ в отличие от диантипирилметана и диантипирилгептана.

Экспериментальная часть

Органический экологичный растворитель – ионная жидкость – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия [BMIm][PF₆] ('Merck', Германия).

Растворы солей цинка и кадмия (0,1 М) готовили растворением точной навески соответствующей соли марки «ч.д.а.» в растворах HCl, NaCl, KI различных концентраций.

Содержание элементов устанавливали комплексонометрическим титрованием. В качестве дополнительного лиганда для образования комплексов использовали фармакопейный антипирин.

Экстракцию ионов цинка в ИЖ проводили путем смешивания 1,0 мл ИЖ с 1,0 мл раствора, содержащего 1×10^{-4} моль цинка и HCl различной концентрации (0,1–10,0 М). Двухфазную систему встряхивали в течение 2 мин, а затем центрифугировали до полного разделения фаз. Содержание ионов цинка определяли в каждой фазе комплексонометрически.

Степень извлечения изучаемых элементов рассчитывали по формуле

$$R = \frac{m_{Zn\text{орг.ф.}} * 100}{m_{Zn\text{орг.ф.}} + m_{Zn\text{вод.ф.}}}, \%$$

Аналогичным образом изучали экстракцию хлоридных комплексов цинка из водных растворов NaCl различной концентрации (1,0–6,0 М).

Влияние антипирина на извлечение цинка изучено на примере водных растворов хлороводородной кислоты или хлорида натрия. В пробирки вносили 1,0 мл ИЖ, растворяли в ней антипирин и к полученному раствору добавляли 1,0 мл раствора соли цинка в растворе хлороводородной кислоты или хлорида натрия с указанным выше диапазоном концентраций. Операции встряхивания, центрифугирования, отбора фаз и титрования ионов цинка ЭДТА не отличались от уже описанных.

Изучение экстракции кадмия проводили аналогичным способом, добавляя к 1,0 мл ИЖ 1,0 мл раствора соли кадмия (1×10^{-4} моль) в растворе KI (0,025–4,0 М).

Обсуждение результатов

Независимо от поставщика хлорид ионов (HCl, NaCl) эффективность экстракции хлоридных комплексов цинка ионной жидкостью незначительна, так как максимальное извлечение составляет примерно 25% (рис. 1, 2).

В случае 1×10^{-3} моль антипирина полнота извлечения из растворов HCl повышается до 80% (рис. 2). Падение извлечения при высоких концентрациях HCl связано с формами существования антипирина в кислых водных растворах в виде L, [L₂H]⁺, [LH]⁺. Различия в растворимости этих форм в ИЖ обуславливают различие в их способности к образованию комплексов

и наличие максимума распределения ионов цинка от кислотности водной фазы.

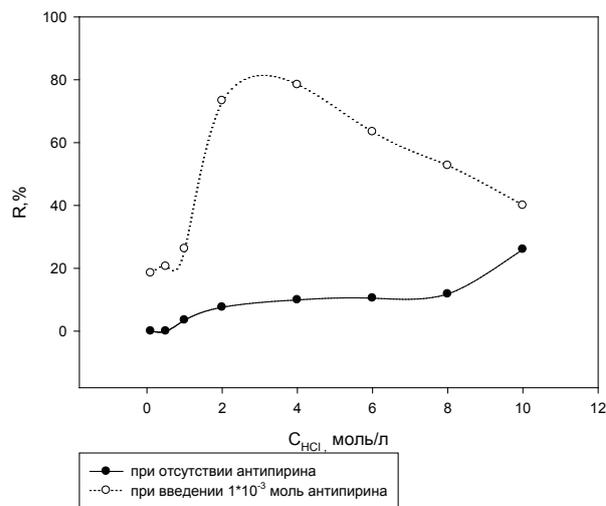


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 1×10^{-4} моль цинка (II) [BMIm][PF₆] от концентрации HCl в водной фазе

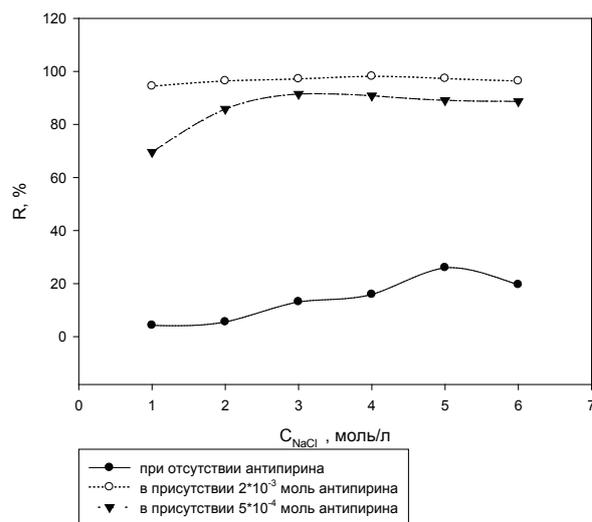


Рис. 2. Зависимость извлечения 1×10^{-4} моль цинка (II) ионной жидкостью от концентрации NaCl

Введение дополнительного лиганда – антипирина – в системе с хлоридом натрия существенно влияет на полноту извлечения. Так, в контрольном опыте из 1,0 М раствора NaCl цинк (II) извлекается примерно на 5%. В присутствии 5×10^{-4} моль антипирина степень извлечения повышается до 70%, а в случае 2×10^{-3} моль антипирина – до 98% (рис. 2). При введении 2×10^{-3} моль антипирина степень извлечения цинка составляет 94–98% во всем интервале концентраций хлорид ионов, т.е. является количественной. Из этого следует вывод, что комплекс цинка с антипирином извлекается из хлоридных растворов в ионную жидкость значительно эффективнее хлоридных комплексов цинка.

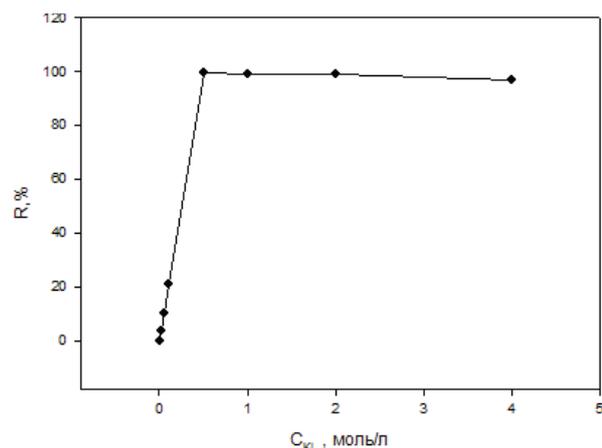


Рис. 3. Зависимость извлечения 1×10^{-4} моль кадмия ионной жидкостью от концентрации KI

Экстракция иодидных комплексов кадмия в ионную жидкость становится количественной (>95%)

при 0,5 М концентрации иодид ионов в водной фазе (рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации иодид ионов практически не сказывается на полноте извлечения. Кривая экстракции может служить доказательством извлечения иодидного комплекса одного состава, несмотря на то, что состав иодидных комплексов кадмия в водной фазе изменяется в зависимости от избытка иодид ионов от $[\text{CdI}]^+$ до $[\text{CdI}_4]^{2-}$.

Таким образом, на примере экстракции ионов цинка и кадмия показано, что комплексы с более мягкими анионными лигандами способны количественно извлекаться без введения дополнительных лигандов, а для количественного извлечения комплексов с более жесткими анионными лигандами необходимо присутствие дополнительного лиганда, в качестве которого использован антипирин.

В целом, установлена возможность замены токсичных растворителей, в частности хлороформа, на экологически безопасную ионную жидкость.

Библиографический список

1. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Труды Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. 48, №6.
2. Мугинова С.В., Галимова А.З., Поляков А.Е., Шеховцова Т.Н. Ионные жидкости в ферментативном катализе и биохимических методах анализа: возможности и перспективы // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, №4.
3. Guor-Tzo Wei, Zusing Yang, Chao-Jung Chen Room. Temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions // Analytica Chimica Acta. – 2003. – V. 488.
4. Петров Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты (обзор) // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 3, №11.