

Б. И. Петров, К. В. Калиткин, К. А. Наземцева

Экстракционная система без органического растворителя вода – антипирин – сульфосалициловая кислота

B. I. Petrov, K. V. Kalitkin, K. A. Nazemtseva

Extraction System without an Organic Solvent Water – Antipyrine – Sulfosalicylic Acid

Расслаивающаяся система с сульфосалициловой кислотой безопасна и экологична, так как единственным жидким компонентом является вода, а твердые вещества малотоксичны. Образующаяся в результате кислотно-основного взаимодействия антипирина с сульфосалициловой кислотой органическая фаза существует в узком интервале рН (1,3–2,0), ее объем зависит от любого фактора, сдвигающего равновесие указанной протолитической реакции, т. е. от введения кислот, щелочей, высаливателей. В тройной расслаивающей системе вода — антипирин – сульфосалициловая кислота в органическую фазу извлекаются жесткие катионы типа железа (III) в виде катионных комплексов с антипирином как жестким лигандом. Перечень извлекаемых элементов зависит от анионного фона водной фазы и расширяется в присутствии анионных лигандов, особенно тиоцианат-ионов. Существует корреляция между эффективностью экстракции элемента и устойчивостью его ацидокомплексов с анионом высаливателя.

Ключевые слова: расслоение, антипирин, сульфосалициловая кислота, высаливатель, экстракция, катионный комплекс, анионный лиганд, ацидокомплекс.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-42

Экстракция — известный с древнейших времен метод разделения и концентрирования. Так, приготовление чая, кофе, варка супа являются экстракционными процессами. Экстракция основана на неравномерном распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами, чаще всего жидкими. Жидкость-жидкостная экстракция реализуется в расслаивающихся системах, причина расслоения которых в большинстве случаев кроется в ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Однако многие органические растворители взрыво- или пожароопасны, токсичны, имеют высокую упругость паров при комнатной температуре, неприятный запах, низкую биоразлагаемость и другие негативные свойства.

В настоящее время органические растворители пытаются заменить экологически безопасными ион-

Exfoliating system with sulfosalicylic acid is safe and environmentally friendly, as the only component of the liquid is water and the solids are slightly toxic. Produced as a result of acid-base interactions of antipyrine and sulfosalicylic acid organic phase exists in a narrow range of pH (1,3–2,0); its volume depends on any factor, shifting the balance of this protolytic reaction, that is, the addition of acids, alkalis, salting-out agents. In triple system water – antipyrine – sulfosalicylic acid hard cations such as iron (III) in the form of cationic complexes with antipyrine as rigid ligand are extracted in the organic phase. List of extracted elements depends on anionic background of aqueous phase and expands in the presence of anionic ligands, especially thiocyanate ions. There is a correlation between the efficiency of extraction of the element and the stability of its acido-complexes with the anion of salting-out agent.

Key words: bundle, antipyrine, sulfosalicylic acid, salting-out agent, extraction, cationic complex, anionic ligand, acido-complex.

ными жидкостями, но последние пока очень дороги [1, с. 51–58]. Известны и другие приемы увеличения безопасности экстракции, например, извлечение расплавами (легкоплавкими реагентами или расплавами легкоплавких реагентов в легкоплавких разбавителях). Способ предложен В.И. Кузнецовым [2, с. 1176–1180; 3, с. 161–166] и развит Ф.И. Лобановым [4]. Принципам «зеленой химии» соответствует экстракция в системах без органического растворителя.

Существуют два типа оригинальных экстракционных систем без органического растворителя. В первом варианте расслоение вызвано высаливанием органического компонента электролитом из гомогенного водно-органического раствора; во втором — протолитическим взаимодействием компонентов водного раствора. Органические составляющие являются твердыми веществами, и вода оказывается единственным

жидким компонентом таких систем. Экологичность указанных систем и тем самым отличие от традиционных подчеркивают их названия: экстракционные системы без органического растворителя либо экстракционные системы с единственным жидким компонентом — водой.

В переведенной на русский язык в 1974 г. монографии П. О. Альбертсона [5] содержатся сведения по водным расслаивающимся системам с высаливателем на основе полиэтиленгликоля, декстрана, поливинилового спирта, других водорастворимых полимеров, системах с двумя полимерами и использованию их для разделения частиц биологического происхождения. В 1983 г. коллектив авторов из Московского университета и Института геохимии и аналитической химии АН СССР применил расслаивающиеся системы с полиэтиленгликолем для экстракции неорганических соединений [6, с. 107–110; 7, с. 449–458; 8, с. 115–120]. Информация по разделению актиноидов в расслаивающихся системах на основе водорастворимых полимеров обобщена в обзоре [9, с. 385–397].

Несколько позднее появились публикации Я. И. Коренмана с соавторами по экстракции фенола в двухфазных системах вода — водорастворимый полимер — высаливатель [10, с. 1408–1411; 11, с. 291–296]. Авторы из Перми (Институт технической химии УрО РАН, ПГУ) [12, с. 786–788; 13, с. 1180–1182; 14, с. 28–40; 16, с. 341–344; 17, с. 30–34; 18; 19, с. 28–32; 20, с. 1379–1382; 21, с. 1712–1714; 22, с. 26–34; 23, с. 124–126; 24, с. 170–174; 25, с. 276–279; 26, с. 71–75; 27, с. 83–87] для расслаивания водно-органических растворов в качестве органического компонента предложили промышленные поверхностно-активные вещества: неионогенные — синтанолы (алкиловые эфиры полиэтиленгликоля) [12; 27], синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот) [13; 16; 25]; анионогенные — сульфаты, сульфонаты [26], оксифос (калий бис- (алкилполиоксиэтиленфосфат) [21; 24]); катионогенные — катамин АБ (алкилбензилдиметиламмонийхлорид) [23].

Во втором типе экстракционных систем с водой в качестве единственного жидкого компонента расслаивание обусловлено химическим взаимодействием компонентов водного раствора, приводящим к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде. Д. С. Шляпниковым [28, с. 956–960; 29, с. 966–969; 30, с. 1434–1437; 31, с. 17–23; 32, с. 2281–2285] показано, что при насыщении диоксидом серы водных растворов галогеналкилатов азотсодержащих гетероциклов, в основном йодистых N-алкилпиридиниев, или солей сульфония имеет место расслаивание за счет образования сольватов стехиометрического состава, например, $C_5H_5N-CH_3I^+SO_3^-$. В фазе сольватов концентрируются комплексы многих халькофильных элементов. Расслаивающиеся систе-

мы вода — йодистые N-алкилпиридинии — диоксид серы являются эффективными экстракционными системами, но из-за негативных свойств диоксида серы они представляют, по-видимому, только теоретический интерес.

Принципиально иная ситуация создалась в отношении известных с 1954 г. расслаивающихся систем с производными пиразолона [33, с. 227, 229]. Изучавшие их методом физико-химического анализа Е. Ф. Журавлев [34, с. 3–14; 35, с. 3178–3183] и И. Л. Крупаткин [36, с. 2189–2198; 37, с. 370–375; 38, с. 1050–1062; 39, с. 567–573; 40, с. 1113–1118; 41, с. 556–560] ограничились построением фазовых диаграмм, но не высказали рекомендаций по их практическому применению, так как в 1950-х гг. изучение производных пиразолона в качестве экстракционных реагентов только начиналось.

В 1983 г. Б. И. Петров [42, с. 44] предложил использовать водные расслаивающиеся системы с производными пиразолона в качестве экстракционных. Об их эффективности свидетельствует разработка комплекса методик гибридного или комбинированного определения ионов таких элементов, как ртуть, титан, цирконий, торий, ванадий, хром, молибден, уран, железо, кобальт, палладий и других [43, с. 3–36; 44, с. 175–178; 45, с. 135–171; 46, с. 28–36; 47, с. 30–37; 48, с. 29–67; 49, с. 15–20]. Физико-химический анализ тройных и четверных систем показал, что на изотермах растворимости имеется область двухфазного жидкого равновесия, занимающая 15–30% площади концентрационного треугольника. Обе фазы области расслоения содержат значительные количества воды, но органические компоненты распределены весьма неравномерно; их содержание в фазах отличается более чем на порядок, если исходный состав тройных смесей отвечает фигуративным точкам предельной конноды. Как органическое основание, например антипирин, так и органическая кислота, например нафталин-2-сульфо кислота, концентрируются в более тяжелой, нижней фазе, играющей роль эффективного экстрагента. О протолитическом взаимодействии основания с кислотой свидетельствуют направления конноды области расслаивания, расходящихся веером в сторону двойной системы основание — кислота, наличие поля кристаллизации химического соединения и препаративное выделение солей, в частности, нафталин-2-сульфоната антипириния со стехиометрическим соотношением основание : кислота 1 : 1. К настоящему времени изучены следующие водные расслаивающиеся системы с производными пиразолона: вода — 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-он — азотная (хлорная) [50, с. 1211–1213] или трихлоруксусная [51, с. 27–30] кислота; вода — антипирин — фенол [40] (пирокатехин [34; 52, с. 2194–2199; 53; 54; 55, с. 284–286; 56, с. 1794–1798; 57, с. 178–181], резорцин [34]; салициловая [36], монохлоруксусная [58, с. 9–11; 59; 60, с.

1848–1852; 61; 62; 63, с. 247–252; 64, с. 293–296; 65, с. 40–43; 66, с. 122–126; 67, с. 1000–1007; 68, с. 177–179], монобромуксусная [65; 69, с. 52–56], трихлоруксусная [41; 70; 71; 72, с. 1052–1056; 73, с. 855–858; 74] кислота или нафталин-2-сульфоуксусная кислота [75, с. 21–23]); вода — антипирин — трихлоруксусная кислота — ортофосфорная кислота [74]; вода — пиридон — салициловая кислота [38] (хлоральгидрат [35]); вода — диантипирилметан (дiantiпирилэтан, диантипирилбутан) — монохлоруксусная кислота [76, с. 117–121]; вода — диантипирилметан — трихлоруксусная кислота [77, с. 122–123]; вода — диантипирилметан [78; 79, с. 287–290; 80, с. 6–8] (дiantiпирилбутан [81, с. 66–70], диантипирилгептан [82, с. 141–143]) — нафталин-2-сульфоуксусная кислота; вода — диантипирилметан — нафталин-2-сульфоуксусная кислота — хлороводород [83, с. 1381–1385]; вода — диантипирилалкан — бензойная кислота (ее производные) — минеральная кислота [84–86; 87, с. 12–16; 88, с. 13–18; 89].

Процессы протонирования и комплексобразования пиразолонов протекают по донорному атому кислорода, поэтому пиразолоны относят к кислородсодержащим реагентам, несмотря на наличие двух атомов азота в пятичленном гетероцикле [90, с. 31–45]. Синтезированы и их серосодержащие аналоги — тиопиразолоны [91, с. 247–249; 92, с. 1766–1770; 93, с. 8–15; 94, с. 1004–1009], в частности, тиопирин, дитиопирилметан, также обладающие способностью к расслоению водных растворов органических кислот. Методом физико-химического анализа изучена растворимость в тройных (вода — тиопирин — трихлоруксусная [72; 95, с. 1751–1756] (α -бромфенилуксусная [96, с. 126–129]) кислота; вода — дитиопирилметан — трихлоруксусная кислота [74]) и четверных (вода — тиопирин — трихлоруксусная и серная кислоты [97, с. 1327–1330]; вода — тиопирин [98, с. 10–13] (дитиопирилметан [74]) — трихлоруксусная и ортофосфорная кислоты) системах. Тройные (четверные) смеси, отвечающие фигуративным точкам области (объема) расслоения, использованы в аналитических целях [99; 100; 101, с. 14–16; 102, с. 199–202; 103]. В некоторых многокомпонентных системах сочетаются различные причины расслоения [73; 74; 97; 98]. Конкретным примером таких систем может служить четверная система вода — антипирин — трихлоруксусная кислота — серная кислота [73]. Наблюдающееся в оконтуривающей тройной системе вода — антипирин — трихлоруксусная кислота расслаивание является результатом протолитического взаимодействия между антипирином и трихлоруксусной кислотой с образованием ограниченно растворимого в воде продукта. В оконтуривающей тройной системе вода — трихлоруксусная кислота — серная кислота расслаивание вызвано высаливанием трихлоруксусной кислоты в собственную жидкую фазу. Существующая на грани вода — антипирин — трихлоруксусная кислота замкнутая область

расслаивания и внутри тетраэдра остается изолированной от других областей и не сливается с другой областью двух жидких фаз, распространяющейся в глубину тетраэдра с грани вода — трихлоруксусная кислота — серная кислота.

Проведено сравнение полноты извлечения скандия (III) и железа (III) в традиционной системе (экстракционный реагент — антипирин (дiantiпирилметан), растворитель — хлороформ: изоамиловый спирт = 9:1 по объему) и в системах без органического растворителя с высаливанием (вода — синтаמיד-5 — сульфат аммония), протолитическим взаимодействием компонентов (вода — диантипирилалкан — нафталин-2-сульфоуксусная кислота) и одновременным действием обоих факторов (вода — антипирин (дiantiпирилметан) — синтаמיד-5-высаливатель). Наиболее эффективной для извлечения элементов признана система с химическим взаимодействием компонентов (вода — диантипирилметан — нафталин-2 — сульфокислота). Добавление антипирина (дiantiпирилметана) к двухфазной жидкой системе вода — синтаמיד-5 — высаливатель увеличивает степень извлечения элементов на 10–20%, но одновременно с этим увеличивает и взаимную растворимость фаз вплоть до гомогенизации системы [104, с. 398–401; 105, с. 182–185].

Для расслаивания водных растворов, кроме производных пиразолона, в качестве основания использован дифенилгуанидин при изучении системы вода — дифенилгуанидин — трихлоруксусная кислота — минеральная кислота, в которой количественно экстрагируется комплекс тория (IV) с арсеназоIII [106, с. 582–585].

Что касается вопросов безопасности при работе с производными пиразолона, то при исследовании на белых мышах их острой токсичности получены следующие средние значения ЛД₅₀, мг/кг: 720 (антипирин); 230 (фенилбутазон); 249 (амидопирин); 250 (1-фенил-3-метилпиразолон); 2500 (дiantiпирилметан); 800 (дiantiпирилэтан); 1500 (дiantiпирилбутан); 4000 (дiantiпирилизопентан); 4000 (фенилдiantiпирилметан). Изучение хронического воздействия на организм малотоксичных диантипирилметана, фенилдiantiпирилметана показало, что длительное их введение опытным животным (крысам) не вызывает серьезных патологических изменений со стороны органов кроветворения, водно-солевого обмена, а также ряда биохимических показателей, отражающих функцию печени [107; 108, с. 91–96]. Эти данные позволяют заключить, что большинство производных пиразолона относится к умеренно или малотоксичным соединениям. Бесспорным свидетельством низкой токсичности производных пиразолона служит применение некоторых из них в медицине в качестве лекарственных средств (антипирин, 4-иодантипирин, амидопирин, анальгин, бутадиион) [109, с. 393–401; 110]. В отличие от малотоксичных производных пира-

золон использованные твердые органические кислоты таковыми не являются, что делает актуальным поиск более безопасных соединений для расслаивания водных растворов. Замена монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот, нафталин-2-сульфо кислоты сульфосалициловой кислотой решает проблему токсичности органических кислот, при этом процесс экстракции становится безопасным и экологичным.

Нами изучены условия расслаивания в системе вода — антипирин — сульфосалициловая кислота и эффективность указанной системы для экстракции элементов. Экспериментальная часть работы основана на результатах, полученных в 2006–2007 гг. К. В. Калиткиным и К. Н. Наземцевой при выполнении ими дипломных работ бакалавра и специалиста. Известно [79], что объем органической фазы расслаивающихся систем определяется количеством твердых компонентов и мольным соотношением между ними, поэтому для нахождения оптимального мольного соотношения антипирин : сульфосалициловая кислота изучена изомольная серия при их постоянном суммарном количестве $2 \cdot 10^{-2}$ моль и значительном избытке воды ($\approx 1,0$ моль). Для этого в мерных пробирках смешивали различные объемы (от 1,0 до 9,0 мл) 2 моль/л водных растворов антипирин (А) и сульфосалициловой кислоты (ССК), сохраняя постоянным суммарный объем их растворов, равный 10,0 мл, затем разбавляли водой до 20,0 мл. Пробирки интенсивно встряхивали 15 мин, выдерживали сутки при комнатной температуре, затем фиксировали происходящие изменения. Отвечающие указанным тройным смесям фигуративные точки находятся на сечении, проведенном со стороны вода — антипирин на сторону вода — сульфосалициловая кислота при практически постоянном содержании воды, которое пересекает несколько полей фазовых равновесий. Так, при объемных соотношениях между 2 моль/л растворами А и ССК, равными 1:9 или 2:8, образуется гомогенный раствор; при соотношениях 3:7 и 4:6 выделяются кристаллы; при соотношениях от 5:5 до 6,5:3,5 наблюдается трехфазное монотектическое равновесие кристаллов и двух жидкостей; при соотношениях от 6,6:3,4 до 7,5:2,5 имеет место расслоение; при большем содержании А в смеси с ССК снова образуется гомогенный раствор. Следовательно, при значительном содержании воды в исходных тройных смесях область двухфазного жидкого равновесия существует в интервале мольных соотношений А:ССК от 2:1 до 3:1 и находится внутри треугольника состава. Отличие системы с сульфосалициловой кислотой от ранее изученных заключается в изменении мольного соотношения антипирин : кислота, обеспечивающего максимальный объем органической фазы. Если в системах с монохлоруксусной [60–65] и трихлоруксусной [72–74] кислотами необходим четырехкратный избыток кислоты по сравнению с ан-

типирином (антипирин : кислота = 1:4), то в системах с нафталин-2-сульфо кислотой используют стехиометрическое количество, 1,5-кратный или 4-кратный избыток кислоты (производное пиразолона : нафталин-2-сульфо кислота=1:1 (1,5–4,0) [75; 79–83], а в системе с сульфосалициловой кислотой необходимо, наоборот, избыток уже антипирин (антипирин : сульфосалициловая кислота=2:1). Скорее всего, это связано с основностью кислот; ранее использовали одноосновные кислоты в отличие от многоосновной сульфосалициловой кислоты. Предположительно, в системе образуются две соли антипирин с сульфосалициловой кислотой с соотношением компонентов 1:1 и 2:1. Хотя кислота трехосновная, малая константа диссоциации по третьей ступени препятствует присоединению третьей молекулы антипирин. Образованию соли с соотношением А:ССК=1:1 соответствует поле кристаллизации, а соли с соотношением А:ССК=2:1 — область расслаивания. Таким образом, стабильное расслоение обеспечивает мольное соотношение А:ССК=2:1 с выделением органической фазы объемом $\approx 2,6$ мл, вполне достаточным для практических целей. Установлено, что введение кислот и щелочей уменьшает объем органической фазы или приводит к выделению кристаллов. Измерения рН равновесной водной фазы свидетельствуют о значительной буферной емкости системы. Действительно, рН равновесной водной фазы тройной системы с расслоением равен 1,66. Введение 2,0 мл 1,0 моль/л раствора серной кислоты уменьшает рН до значения 1,34, а 2,0 мл 1,0 моль/л раствора гидроксида натрия увеличивает рН до значения 1,91, при этом объем органической фазы сокращается до $\approx 2,0$ мл (табл. 1). Следует отметить различие в воздействии на систему сильных и слабых кислот. При увеличении содержания в системе серной или азотной кислоты к двум жидким фазам добавляется третья — кристаллическая. В случае с уксусной кислотой кристаллы не выделяются, а наблюдается увеличение взаимной растворимости жидких фаз вплоть до гомогенизации. Наряду с уксусной кислотой солюбилизатором оказался и гидроксид натрия. Особенности фазовых переходов при введении кислот, щелочей легко объяснимы возникновением новых кислотно-основных равновесий. Азотная кислота разрушает сульфосалицилат антипириния с образованием менее растворимого, выделяющегося в осадок нитрата антипириния. Слабая уксусная кислота такого действия оказать не может, но она изменяет диэлектрическую проницаемость среды, что приводит к гомогенизации системы. Щелочь, как и минеральные кислоты, разрушает находящийся в органической фазе сульфосалицилат антипириния. При этом, в отличие от действия минеральных кислот, образуются хорошо растворимые соединения: сульфосалицилат натрия и антипирин.

Таблица 1

Влияние серной кислоты и гидроксида натрия на значение pH равновесной водной фазы расслаивающейся системы (6,7 мл 2 М раствора А, 3,3 мл 2 М раствора ССК, общий объем системы 20,0 мл)

Объем 1 М раствора H ₂ SO ₄ , мл	Объем орг. ф., мл	pH водн. ф.	Объем 1 М раствора NaOH, мл	Объем орг. ф., мл	pH водн. ф.
0,00	2,6	1,66	0,00	2,6	1,66
0,25	2,5	1,60	0,25	2,5	1,68
0,50	2,4	1,55	0,50	2,5	1,70
0,75	2,3	1,49	0,75	2,4	1,73
1,00	2,3	1,44	1,00	2,3	1,77
1,25	2,2	1,41	1,25	2,3	1,81
1,50	2,1	1,39	1,50	2,1	1,85
2,00	1,8	1,34	2,00	2,0	1,91

Тестирование тройной расслаивающейся системы на способность к экстракции элементов проведено на примере распределения $2 \cdot 10^{-4}$ моль CdSO₄, CoSO₄, CuSO₄, Fe₂(SO₄)₃, MnSO₄, NiSO₄, ZnSO₄. Указанные элементы экстрагируются менее чем на 10%, чего нельзя сказать о железе (III), степень извлечения которого составляет 84%. Полнота извлечения железа (III) определяется кислотностью равновесной водной фазы, так как регулирование ее добавлением серной кислоты или щелочи показало, что интервал pH максимума извлечения весьма узок. Для поддержания оптимальных условий экстракции железа (III) со степенью извлечения 82–85% допустимо введение до 0,3 мл 1,0 М раствора H₂SO₄ или до 1,0 мл 1,0 М раствора NaOH. Механизм экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах трактуют как образование катионного комплекса элемента с производными пиразолона, заряд которого нейтрализует анион органической кислоты, т. е. как замещение иона водорода в гидрато-сольватах солей антипирина (диантипирилметана) с органическими кислотами ионом металла. Среди тестированных ионов металлов катион железа (III) наиболее жесткий, следовательно, образует с антипирином, как жестким лигандом, более устойчивые комплексы, что объясняет повышенное по сравнению с ионами других металлов извлечение

железа (III). Обеспечить экстракцию мягких катионов можно введением анионных лигандов, типа галогенидов, в виде соответствующих солей. Такой прием ранее использовался для расширения перечня извлекаемых ионов металлов, например, кобальта из тиоцианатных растворов [58; 59]. В этом случае ион металла сначала превращается в водной фазе в ацидокомплекс, образующий ионную пару с находящейся в органической фазе протонированной катионной формой антипирина. Ввиду малой растворимости ионного ассоциата в водном растворе последний переходит в органическую фазу. Изучено влияние электролитов (NaCl, Na₂SO₄, NH₄NO₃, KSCN, KI) на взаимную растворимость жидких фаз при постоянном мольном соотношении антипирина : сульфосалициловая кислота = 2:1 (3,3 мл 2 М раствора А и 1,7 мл 2 М раствора ССК), различном содержании электролита и общем объеме системы 10,0 мл. Как видно из таблицы 2, хлорид и сульфат натрия проявляют свойства высаливателей, т. е. уменьшают растворимость органической фазы, что равнозначно увеличению ее объема. Нитрат аммония действует как гомогенизатор. В случаях с тиоцианатом и иодидом калия выделяются осадки, скорее всего, из-за образования малорастворимых соединений тиоцианат и иодид ионов с антипирином.

Таблица 2

Влияние электролитов на расслоение в системе вода — антипирин — сульфосалициловая кислота — электролит

Объем раствора соли, мл	Объем орг. ф., мл	Объем раствора соли, мл	Объем орг. ф., мл
5,0 М раствор NaCl		4,0 М раствор NH ₄ NO ₃	
1,0	1,2	1,0	1,1
2,0	1,4	2,0	0,0
3,0	1,8	3,0	0,0
4,0	2,0	5,0 М раствор KSCN	
5,0	2,1	1,0	*
2,0 М раствор Na ₂ SO ₄		5,0 М раствор KI	
1,0	1,5	1,0	1,1
2,0	1,7	2,0	1,2
3,0	1,8	3,0	~1,6*
4,0	2,0	4,0	~1,0*
5,0	1,9		

* — выпадение осадка.

Сохранение двух жидких фаз и возможность образования ацидокомплексов элементов в присутствии NaCl, KI, KSCN послужили основанием для изучения влияния анионного фона водного раствора на экстракцию элементов. Из таблицы 3 видно, что из хлоридных растворов по-прежнему извлекается железо (III), но уже в виде другого комплекса, о чем свидетельствует изменение спектральных характеристик экстракта. К хорошо экстрагирующимся ионам железа (97%) добавляются ионы цинка (82%) и кадмия (89%). Степень извлечения элементов пропорциональна концентрации хлорид-ионов в системе, что указывает на переход элементов в органическую фазу в виде хлоридных комплексов. На примере кадмия (II) показано, что в присутствии анионных лигандов экстрагирующейся фор-

мой элемента становится его устойчивый ацидокомплекс. У кадмия (II) более устойчив иодидный ацидокомплекс ($pK_{CdI_4}^{2-}=6,10$) по сравнению с хлоридным ($pK_{CdCl_4}^{2-}=2,9$) [111, с. 258, 264], поэтому эффективность его экстракции значительно увеличивается при замене NaCl на KI. При C_{NaCl} 2 моль/л R_{Cd} 89% и возрастает до 98% уже при C_{KI} 0,5 моль/л. Тиоцианат-ион из-за наличия двух донорных атомов координируется с ионами многих металлов, поэтому в четверной расслаивающейся системе наблюдается эффективная экстракция максимального числа элементов (Cd, Co, Cu, Fe) (табл. 4). Полученные результаты позволяют заключить, что в расслаивающихся системах с анионными лигандами способность элемента к экстракции коррелирует с устойчивостью его ацидокомплексов.

Таблица 3

Влияние концентрации хлорида натрия на степень извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль элементов (3,3 мл 2,0 М раствора А, 1,7 мл 2,0 М раствора ССК, общий объем расслаивающейся системы 10,0 мл)

Концентрация NaCl, моль/л, в объеме 10,0 мл	Степень извлечения элемента, % n=3		
	Cd (II)	Fe (III)	Zn (II)
0,0	2	84	0,7
0,5	17	90	14
1,0	53	93	46
1,5	71	96	71
2,0	89	97	82

Таблица 4

Экстракция $1 \cdot 10^{-4}$ моль элементов в четверной системе вода — А — ССК — тиоцианат калия (общий объем системы 10 мл)

Количество KSCN, ммоль	Степень извлечения, % (n=3)					
	Cd (II)	Co (II)	Cu (II)	Fe (III)	Mn (II)	Ni (II)
0,0	2	2	8	84	3	1
0,5	10	40	94	89	6	38
1,0	32	68	97	92	9	40
1,5	53	90	>99	*	9	41
2,0	67	96			9	42
2,5	84	97				
3,0	90	99				

* — выпадение осадка.

Эффективность расслаивающейся системы с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции уже нашла практическое подтверждение. Другие авторы [112; 113; 114, с. 93–95; 115, с. 322–326; 116;

117, с. 305–311; 118, с. 147–151; 119, с. 126–129; 120, с. 148–153; 121, с. 53–56; 122, с. 155–158; 123, с. 180–183; 124, с. 207–209] применили ее на стадии пробоподготовки при анализе объектов окружающей среды.

Библиографический список

1. Плетнев И. В. Смирнова С. В., Хачатрян К. С., Зернов В. В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. — 2004. — Т. 48, № 6.
2. Кузнецов В. И., Серякова И. В. Экстракционное разделение элементов с применением легкоплавких органических веществ // Завод. лаб. — 1957. — Т. 23, № 10.

3. Кузнецов В. И., Серякова И. В. Легкоплавкие экстрагенты в аналитической химии // Журнал аналит. химии. — 1959. — Т. 14, № 2.
4. Лобанов Ф. И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ // Итоги науки и техники. Неорганическая химия. — М., 1980. — Вып. 7.
5. Альбертсон П.-О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. — М., 1974.
6. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли — водный раствор полиэтиленгликоля // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 273, № 1.
7. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorobjeva G.A., Spivakov B.Ya., Zolotov Yu.A. Liquid-Liquid extraction in the absence of usual organic solvents. Application of two-phase aqueous systems based on a watersoluble polymer // Microchim. acta. — 1984. — V. 3, № 5–6.
8. Shkinev V.M., Molochnikova N.P., Zvarova T.I., Spivakov B. Ya., Myasoedov B.F., Zolotov Yu.A. Extraction of complexes of lanthanides and actinides with arsenazo III in an ammonium sulfate — poly (ethylene glycol) — water two-phase system // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 1985. — V. 88, № 1.
9. Молочникова Н. П., Шкинев В. М., Мясоедов Б. Ф. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // Радиохимия. — 1995. — Т. 37, № 5.
10. Коренман Я. И., Кучменко Т. А. Закономерности межфазного распределения фенола в системах вода — полимерные экстрагенты // Журнал физич. химии. — 1996. — Т. 70, № 8.
11. Коренман Я. И., Кучменко Т. А., Караваев С. А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение фенола по реакции с 4-аминоантипирином в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль — сульфат аммония — вода // Журнал аналит. химии. — 1998. — Т. 53, № 3.
12. Кудряшова О. С., Денисова С. А., Леснов А. Е., Попова М. А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода — неорганический высаливатель — алкиловые эфиры полиэтиленгликоля // Журнал физич. химии. — 2008. — Т. 82, № 4.
13. Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А., Чепкасова А. В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода — хлорид аммония — синтаид-5 // Журнал физич. химии. — 2008. — Т. 82, № 6.
14. Патент № 2333028 РФ. Экстрагент для выделения ионов металлов из водных растворов / Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А., Чепкасова А. В. // Б. И. — 2008. — № 25.
15. Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А. Новые экстракционные системы без органического растворителя и возможности их применения // Техническая химия. От теории к практике : докл. междунар. конф. — Пермь, 2008. — Т. 1.
16. Чепкасова А. В., Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А. Влияние неорганических высаливателей на процессы расслаивания водных растворов неиногенного ПАВ синтаид-5 // Техническая химия. От теории к практике : докл. междунар. конф. — Пермь, 2008. — Т. 2.
17. Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А., Чепкасова А. В., Сазонова Е. А., Попова М. А., Матвеева К. Р. Изучение фазовых и экстракционных равновесий в системах нового типа, не содержащих органические растворители : сб. ст. — Пермь, 2008. — Ч. 1.
18. Патент № 2350671 РФ. Экстракционная система для выделения ионов циркония из водных растворов / Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А., Мохнаткина Н. Н. // Б. И. — 2009. — № 9.
19. Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А., Чепкасова А. В., Сазонова Е. А., Мохнаткина Н. Н., Катаева Е. Ю. Изучение фазовых и экстракционных равновесий в системах нового типа, не содержащих органические растворители : сб. ст. — Пермь, 2010. — Ч. 2.
20. Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Чепкасова А. В., Катаева Е. Ю., Мохнаткина Н. Н. Применение расслаивающихся систем вода — поверхностно-активное вещество — высаливатель для целей экстракции // Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 83, № 8.
21. Кудряшова О. С., Мохнаткина Н. Н., Леснов А. Е., Денисова С. А. Фазовые равновесия в системах вода — сульфаты щелочных металлов или аммония — оксифос Б // Журнал неорганической химии. — 2010. — Т. 55, № 10.
22. Леснов А. Е., Денисова С. А. Жидкостная экстракция без органического растворителя // Вестник Пермского научного центра. — 2010. — № 1.
23. Катаева Е. Ю., Бортник К. А., Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С. Применение расслаивающихся систем вода — катамин АБ — неорганический высаливатель в экстракции // Техническая химия. От теории к практике : материалы II междунар. конф. 17–21 мая 2010 г. — Пермь, 2010.
24. Мохнаткина Н. Н., Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С. Применение расслаивающихся систем вода — оксифос Б — неорганический высаливатель в экстракции // Техническая химия. От теории к практике : материалы II междунар. конф. 17–21 мая 2010 г. — Пермь, 2010.
25. Чепкасова А. В., Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С. Применение расслаивающихся систем вода — синтаид-5 — неорганический высаливатель в экстракции // Техническая химия. От теории к практике : материалы II междунар. конф. 17–21 мая 2010 г. — Пермь, 2010.
26. Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода — алкилсульфонаты — неорганический высаливатель // Вестник Пермского ун-та. Серия «Химия». — 2011. — Вып. 1(1).
27. Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е., Попова М. А. Фазовые равновесия в системах вода — тиоцианат калия — синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // Вестник Пермского ун-та. Серия «Химия». — 2011. — Вып. 3(3).
28. Шляпников Д. С. Разделение фаз и комплексобразование в системе $H_2O - SO_2$ — иодид N — метилпиридиния // Журнал общей химии. — 1970. — Т. 40, № 5.

29. Шляпников Д.С. Взаимодействие галогеналкилатов азотсодержащих гетероциклов с двуокисью серы в водном растворе // *Химия гетероцикл. соединений.* — 1972. — № 7.
30. Шляпников Д.С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах $H_2O - SO_2$ — иодистые N — алкилпиридинии // *Докл. АН СССР.* — 1977. — Т. 236, № 6.
31. Шляпников Д.С. Распределение металлов при расщелении в системах $H_2O - SO_2$ — иодистые N — алкилпиридинии // *Журнал общей химии.* — 1978. — Т. 48, № 1.
32. Шляпников Д.С. Комплексы меди и золота в расслаивающейся системе $PuR^+I - H_2O - SO_2$ // *Журнал неорган. химии.* — 1983. — Т. 28, № 9.
33. Фрэнсис А. Равновесие жидкость-жидкость. — М., 1969.
34. Журавлев Е.Ф. О системах с верхней тройной критической точкой // *Учен. зап. Молотовского ун-та.* — 1954. — Т. 8, вып. 3.
35. Журавлев Е.Ф. О системах с нижней тройной критической точкой. I. Расслоение в системе хлоральгидрат — вода — пирамидон // *Журнал общей химии.* — 1959. — Т. 29, № 10.
36. Крупаткин И.Л. О способе двух растворителей // *Журнал общей химии.* — 1955. — Т. 25, № 12.
37. Крупаткин И.Л. О возникновении расслаивания в тройных системах с гомогенными двойными // *Журнал общей химии.* — 1956. — Т. 26, № 2.
38. Крупаткин И.Л. Исследование фазовых равновесий в системе пирамидон — салициловая кислота — вода // *Журнал общей химии.* — 1956. — Т. 26, № 4.
39. Крупаткин И.Л. Приложение способа двух растворителей к изучению взаимодействия в жидких системах // *Журнал общей химии.* — 1957. — Т. 27, № 3.
40. Крупаткин И.Л. Исследование иррациональных систем способом двух растворителей // *Журнал общей химии.* — 1957. — Т. 27, № 5.
41. Крупаткин И.Л., Роженцова Е.П. О тройных системах, содержащих двойные в состоянии скрытого расслаивания // *Журнал физич. химии.* — 1971. — Т. 45, № 3.
42. Петров Б.И. Классификация расслаивающихся систем, используемых в методах жидкостной экстракции // *Седьмая Всесоюз. конф. по химии экстракции (12–14 ноября 1984 г.) : тезисы докладов.* — М., 1984.
43. Петров Б.И., Рогожников С.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) // *Органические реагенты в аналитической химии : межвуз. сб. науч. тр.* — Пермь, 1985.
44. Petrov B.I., Zhivopistsev V.P. Liquid — liquid extraction of elements by antipyrine and diantipyrimethane salts from non — aqueous solutions or in systems without an organic solvent // *Talanta.* — 1987. — V. 34, № 1.
45. Яковлева Т.П., Леснов А.Е., Петров Б.И., Денисова С.А. Жидкостные и экстракционные равновесия в нетрадиционных системах, содержащих производные пирозолона // *Избранные главы физико-химического анализа : в 2 ч.* — Пермь, 2003. — Ч. I.
46. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — антипирин — органическая кислота // *Известия Алтайского государственного университета.* — 2003. — № 3(29).
47. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — диантипирилметан и его производное — органическая кислота // *Известия Алтайского государственного университета.* — 2004. — № 3(33).
48. Петров Б.И. Новое направление в экстракции // *30 лет химическому факультету Алтайского университета : сб. науч. тр. / под ред. Б.И. Петрова.* — Барнаул, 2004.
49. Петров Б.И. Жидкостная экстракция: вчера, сегодня, завтра // *Техническая химия. От теории к практике : материалы II междунар. конф. 17–21 мая 2010 г.* — Пермь, 2010.
50. Москвитнинова Т.Б., Леснов А.Е., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Межфазное распределение ионов циркония и гафния в системе вода — минеральная кислота — 1-гексил-3-метил-2-пирозолин-5-он // *Журнал неорган. химии.* — 1997. — Т. 42, № 7.
51. Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Экстракция ионов металлов из трихлорацетатных растворов 1-алкил-3-метил-2-пирозолин-5-онами // *Известия Алтайского государственного университета.* — 2002. — № 3(25).
52. Петров Б.И., Афендикова Г.Ю. Об устранении основного недостатка процессов жидкостной экстракции неорганических соединений // *Журнал прикладной химии.* — 1985. — Т. 58, № 10.
53. А.с. 1142763 СССР. Способ извлечения ванадия / Петров Б.И., Афендикова Г.Ю., Рогожников С.И. // *Б. И.* — 1985. — № 8.
54. А.с. 1150515 СССР. Способ извлечения молибдена / Петров Б.И., Афендикова Г.Ю., Щуров Ю.А., Пятосин Л.П. // *Б. И.* — 1985. — № 14.
55. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. Фазовые равновесия и распределение некоторых ионов металлов в системе антипирин — пирокатехин — вода // *Техническая химия. Достижения и перспективы : доклады Всерос. конф.* — Пермь, 2006.
56. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе антипирин — пирокатехин — вода // *Журнал общей химии.* — 2007. — Т. 77, № 11.
57. Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция РЗЭ в системе вода — антипирин — пирокатехин // *Техническая химия. От теории к практике : доклады междунар. конф.* — Пермь, 2008. — Т. 2.
58. Петров Б.И., Рогожников С.И., Тарасова Н.Н. Новый вариант роданидного метода определения кобальта // *Завод. лаб.* — 1984. — Т. 50, № 9.
59. А.с. 1125544 СССР. Способ определения кобальта / Петров Б.И., Рогожников С.И., Тарасова Н.Н. // *Б. И.* — 1984. — № 43.
60. Петров Б.И., Рогожников С.И. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) в водной расслаивающейся системе вода — антипирин — органическая кислота // *Известия Алтайского государственного университета.* — 2003. — № 3(29).

вающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту // Журнал аналит. химии. — 1984. — Т. 39, № 10.

61. А.с. 1130762 СССР. Способ выделения хрома (III) из растворов / Петров Б.И., Рогожников С.И., Яковлева Т.П., Трошева М.Р. // Б.И. — 1984. — № 47.

62. А.с. 1157391 СССР. Способ выделения элементов из растворов / Петров Б.И., Рогожников С.И., Тарасова Н.Н. и др. // Б.И. — 1985. — № 19.

63. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода — антипирин — монохлоруксусная кислота // Журнал аналит. химии. — 1985. — Т. 40, № 2.

64. Петров Б.И., Рогожников С.И. Экстракция тория в водной расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту // Радиохимия. — 1985. — Т. 27, № 3.

65. Петров Б.И., Рогожников С.И. Распределение элементов в расслаивающихся системах вода — антипирин — галогензамещенные уксусной кислоты // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 1985. — Т. 28, № 8.

66. Петров Б.И., Рогожников С.И., Леснов А.Е. Нетрадиционный вариант экстракционного выделения ртути (II) // Органические реагенты в аналитической химии : межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1985.

67. Петров Б.И., Рогожников С.И., Яковлева Т.П. Об использовании расслаивающихся систем с пограничной тройной системой антипирин — монохлоруксусная кислота — вода для экстракции элементов // Журнал прикладной химии. — 1992. — Т. 65, № 5.

68. Яковлева Т.П., Петров Б.И., Афанасьева Н.Ю., Леснов А.Е., Рогожников С.И. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе вода — антипирин — монохлоруксусная кислота — монохлорацетат натрия при 20 °С // Журнал общей химии. — 1995. — Т. 65, № 2.

69. Яковлева Т.П., Петров Б.И., Чукин В.М., Детнева И.В. Растворимость антипирина в водных растворах монобромуксусной и серной кислот при 20 °С // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35, № 9.

70. А.с. 1357759 СССР. Способ выделения ртути (II) из водных растворов / Петров Б.И., Рогожников С.И., Сухнева Т.В. // Б.И. — 1987. — № 45.

71. А.с. 1357760 СССР. Способ выделения галлия из водных растворов, содержащих хлоруксусную кислоту / Петров Б.И., Рогожников С.И. // Б.И. — 1987. — № 45.

72. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой // Журнал общей химии. — 1991. — Т. 61, № 5.

73. Петров Б.И., Яковлева Т.П., Чукин В.М., Рогожников С.И. Растворимость антипирина в водных растворах трихлоруксусной и серной кислот при 20 °С // Журнал неорганической химии. — 1994. — Т. 39, № 5.

74. Егорова Л.С. Физико-химический анализ расслаивающихся систем вода — антипирин (тиопирин, дитиопирилметан) — трихлоруксусная кислота — ортофосфорная

кислота при 25 °С и их экстракционные возможности : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Барнаул, 2004.

75. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода — антипирин — нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, № 1.

76. Яковлева Т.П., Петров Б.И., Гордеева Н.П. Взаимодействие диантипирилметанов с хлоруксусной кислотой в водных средах // Термический анализ и фазовые равновесия : межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1988.

77. Яковлева Т.П., Дружинина Л.Н., Рогожников С.И. Взаимодействие диантипирилметана в водных растворах трихлоруксусной кислоты при 20 °С // Термический анализ и фазовые равновесия : межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1987.

78. А.с. 1495675 СССР. Способ выделения элементов из водных растворов / Петров Б.И., Бажина С.А. // Б.И. — 1989. — № 27.

79. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы диантипирилметан — нафталин-2-сульфокислота для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналит. химии. — 1998. — Т. 53, № 3.

80. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракционно-фотометрическое определение титана в сплавах с использованием водной расслаивающейся системы вода — нафталин-2-сульфокислота — диантипирилметан // Завод. лаб. Диагностика материалов. — 1998. — Т. 64, № 8.

81. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода — диантипирилбутан — нафталин-2-сульфокислота // Вестник Пермского ун-та. Серия «Химия». — 2011. — Вып. 1(1).

82. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода — диантипирилгептан — нафталин-2-сульфокислота // Журнал неорганической химии. — 1999. — Т. 44, № 1.

83. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода — диантипирилметан — нафталин-2-сульфокислота — хлороводород // Журнал неорганической химии. — 2003. — Т. 48, № 3.

84. Дегтев М.И., Денисова С.А., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новой расслаивающейся системы вода — гексилдиантипирилметан — бензойная кислота — неорганическая кислота // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов. — Пермь, 2003. — № 6.

85. Порошина Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода — производное антипирина — бензойная кислота : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Пермь, 2006.

86. Патент № 2279673 РФ. Способ определения кобальта / Дегтев М.И., Аликина Е.Н. // Б.И. — 2006. — № 19.

87. Аликина Е. Н., Дегтев М. И. Экстракция кобальта (II) расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты // *Современные наукоемкие технологии*. — 2008. — № 1.
88. Аликина Е. Н., Дегтев М. И. Сравнительная характеристика расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы и производные бензойной кислоты // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. — 2009. — № 2.
89. Аликина Е. Н. Закономерности экстракции ионов металлов расплавами в расслаивающихся системах диантипирилалкан — бензойная кислота — неорганическая кислота — тиоцианат аммония — вода : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Пермь, 2009.
90. Живописцев В. П. О механизме взаимодействия производных антипирина с неорганическими ионами и строение образующихся комплексных соединений // *Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты* : учен. зап. Пермск. ун-та. — Пермь, 1974. — № 324.
91. Долгоров А. В., Лысак Я. Г., Лукоянов А. П. Дитиопирилметан — новый избирательный реагент на висмут // *Завод. лаб.* — 1974. — Т. 40, № 3.
92. Долгоров А. В., Лысак Я. Г. Дитиопирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Исследование комплексообразования дитиопирилметана с золотом, висмутом и молибденом // *Журнал аналит. химии*. — 1974. — Т. 29, № 9.
93. Долгоров А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф. Тиопирин и дитиопирилметан — новые аналитические реагенты. Синтез и свойства // *Применение производных пиразолона в аналитической химии* : межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1977.
94. Акимов В. К., Бусев А. И., Клиот Л. Я. Тиопирин и его некоторые производные как аналитические реагенты на осмий // *Журнал аналит. химии*. — 1977. — Т. 32, № 5.
95. Петров Б. И., Яковлева Т. П., Чукин В. М., Егорова Л. С. Образование новых экстракционных систем при протолитическом взаимодействии и высаливании органических соединений // *Журнал прикладной химии*. — 1993. — Т. 66, № 8.
96. Петров Б. И., Чукин В. М., Яковлева Т. П. Фазовые равновесия в тройной системе вода — тиопирин — α -бромфенилуксусная кислота // *Термический анализ и фазовые равновесия* : межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1990.
97. Петров Б. И., Чукин В. М., Яковлева Т. П. Новая экстракционная система вода — тиопирин — трихлоруксусная кислота — серная кислота // *Неорганические материалы*. — 1992. — Т. 28, № 6.
98. Петров Б. И., Егорова Л. С., Майданская Е. В. Физико-химический анализ четверной системы вода — тиопирин — трихлоруксусная кислота — ортофосфорная кислота // *Известия Алтайского государственного университета*. — 1999. — № 3(13).
99. А.с. 1734008 СССР. Способ определения осмия / Петров Б. И., Чукин В. М., Яковлева Т. П. // Б. И. — 1992. — № 18.
100. А.с. 1797053 СССР. Способ определения висмута / Чукин В. М., Петров Б. И., Москвитина Т. Б., Яковлева Т. П. // Б. И. — 1993. — № 7.
101. Егорова Л. С., Вайгант Н. Е., Задкова Т. А. Экстракционно-фотометрическое определение палладия в расслаивающейся системе, содержащей воду, тиопирин, трихлоруксусную и ортофосфорную кислоты // *Известия Алтайского государственного университета*. — 2002. — № 3(25).
102. Темерев С. В., Егорова Л. С., Попов Д. Д. Атомно-абсорбционное определение Cd и Pb в снежном покрове после экстракции нетрадиционным способом // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий* : материалы II Всерос. науч. конф. — Томск, 2002.
103. Патент № 2232718 РФ. Экстракционный способ подготовки аналитических образцов / Темерев С. В., Егорова Л. С. // Б. И. — 2004. — № 7.
104. Денисова С. А., Чепкасова А. В., Леснов А. Е., Сазонова Е. А. Распределение скандия в экстракционных системах различного типа, содержащих производные пиразолона // *Техническая химия. Достижения и перспективы* : докл. Всерос. конф. — Пермь, 2006.
105. Денисова С. А., Чепкасова А. В., Леснов А. Е., Сазонова Е. А. Закономерности распределения железа (III) в экстракционных системах различного типа, содержащих производные диантипирилметана // *Техническая химия. От теории к практике* : докл. междунар. конф. — Пермь, 2008. — Т. 2.
106. Балтгалве И. В., Рудзит Г. П., Петров Б. И., Пуце Н. Б. Экстракция тория (IV) в расслаивающейся системе вода — дифенилгуанидин — трихлоруксусная и минеральная кислота // *Известия АН Латв. ССР. Серия «Химия»*. — 1988. — № 5.
107. Сахарная Т. Я. Противовоспалительная активность производных пиразолона в зависимости от их химического строения : дис. ... канд. биол. наук. — Пермь, 1975.
108. Пидэмский Е. Л., Сахарная Т. Я., Петров Б. И., Живописцев В. П., Голенева А. Ф. Некоторые аспекты механизма противовоспалительного действия производных диантипирилметана // *Изучение биологического действия продуктов органического синтеза и природных соединений* : межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1976.
109. Сенов П. Л. Фармацевтическая химия. — Изд. 7-е, перераб. и доп. — М., 1971.
110. Машковский М. Д. Лекарственные средства : в 2 т. — Изд. 13-е, новое. — Харьков, 1998. — Т. 1.
111. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — Изд. 4-е, перераб. и доп. — М., 1971.
112. Патент № 2313076 РФ. Способ определения ртути в воде / Темерев С. В., Петров Б. И. // Б. И. — 2007. — № 35.
113. Патент № 2324169 РФ. Электрохимический способ определения ртути модификацией графитового электрода ионной жидкостью / Темерев С. В., Петров Б. И. // Б. И. — 2008. — № 13.
114. Темерев С. В., Петров Б. И., Логинова О. Б. Экстракционная вольтамперометрия микроэлементов // *Из-*

вестия Алтайского государственного университета. — 2007. — №3(55).

115. Темерев С. В. Определение ртути в водных экосистемах // Журнал аналит. химии. — 2008. — Т. 63, №3.

116. Патент №2358899 РФ. Способ экстрагирования неорганических форм ртути и селена из твердых образцов природных объектов // Темерев С. В. // Б. И. — 2009. — №17.

117. Темерев С. В., Архипов И. А., Пузанов А. В. Неорганические формы ртути и селена в почвах и растениях в области влияния Акташского рудника // Химия в интересах устойчивого развития. — 2009. — №17.

118. Логинова О. Б., Темерев С. В. Концентрирование и определение микроэлементов в системе вода — антипирин — сульфосалициловая кислота // Техническая химия. От теории к практике : материалы II междунар. конф. 17–21 мая 2010 г. — Пермь, 2010.

119. Логинова О. Б., Темерев С. В. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов // Известия Алтайского государственного университета. — 2011. — №3/1(71).

120. Носкова В. В., Темерев С. В. Применение расслаивающейся системы вода — антипирин — сульфосалици-

ловая кислота в химическом мониторинге нитрит-ионов // Известия Алтайского государственного университета. — 2011. — №3/2(71).

121. Обносова М. М., Темерев С. В. Новые методы экстракционного извлечения нитрит-ионов из соленых вод с фотометрическим окончанием процедуры анализа // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы : материалы I Всерос. науч.-техн. конф. 23–25 ноября 2011 г. — Рубцовск, 2011.

122. Ускова А. Ю., Темерев С. В. Экстракционно-фотометрическое определение фенолов в экосистеме озера Большое Яровое // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы : материалы I Всерос. науч.-техн. конф. 23–25 ноября 2011 г. — Рубцовск, 2011.

123. Логинова О. Б., Темерев С. В., Индюшкин И. В. Химический мониторинг озерных систем степного Алтая // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — №3/1(75).

124. Ускова А. Ю., Темерев С. В. Особенности определения фенолов в природных поверхностных водах // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — №3/1(75).