

УДК 543.42.062:546.62

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2012 г.

*И.А. Кутырева, А.А. Калугин, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

irenaww@list.ru

*Поступила в редакцию 11.10.2010*

Исследована экстракция ионного ассоциата фторидного комплекса алюминия с астрафлосином из водного раствора бензолом с добавками полярных и неполярных органических растворителей. Изучено влияние молярного избытка астрафлосина на оптическую плотность ассоциата для смешанного экстрагента, состоящего из бензола и нонилового спирта, исследовано влияние кислотности водной фазы, определен состав ионного ассоциата.

*Ключевые слова:* алюминий, катионы, определение, экстракционно-фотометрический метод, ионные ассоциаты, астрафлосин, фторид-ионы, бензол, смешанный экстрагент, мешающее влияние.

**Введение**

Технический прогресс в таких отраслях как транспортное машиностроение, электротехника, строительство и пищевая промышленность невозможен без использования алюминия. Это неизбежно приводит к накоплению его в окружающей среде и живых организмах.

Алюминий – общетоксический элемент. Известно, что повышенное содержание алюминия в организме ведет к нарушению обмена веществ, в частности минерального, расстройству нервной системы, способствует увеличению распространенности анемий.

Суммарное содержание всех форм алюминия не должно превышать в воздухе 2–6 мг/м<sup>3</sup>, а в питьевой воде – 0.5 мг/л (в Европе – 0.2 мг/л, в США – 0.05 мг/л).

Из-за широкого распространения алюминиевых изделий и негативного влияния соединений алюминия на здоровье человека представляется актуальным контролировать содержание алюминия в объектах окружающей среды [1].

В настоящее время применяют различные методики определения алюминия в зависимости от состава анализируемого объекта. Среди аналитических методов особый интерес представляют фотометрический и экстракционно-фотометрический, благодаря их довольно высокой чувствительности, селективности, точности и простоте выполнения.

Цель нашей работы – экстракционно-фотометрическое определение ионов алюминия в водных растворах с применением спиртов и предельных углеводородов в качестве добавок к основному экстрагенту – бензолу. Подобные

исследования применительно к определению алюминия в литературе отсутствуют.

Фторидный комплекс алюминия(III) несет на себе достаточно большой отрицательный заряд. Плотность заряда на ионе фтора высока вследствие его малого размера, это является причиной незначительного перехода его ионного ассоциата с астрафлосином в малополярный растворитель бензол.

Мы предполагаем, что добавление некоторых спиртов к экстрагенту – бензолу – должно улучшить экстракцию ассоциата за счет частичной компенсации полярности комплекса, что приведет к увеличению степени извлечения ионного ассоциата. При добавлении неполярных растворителей ряда насыщенных углеводородов должна уменьшаться оптическая плотность в холостом опыте вследствие меньшего перехода красителя в органическую фазу, что, возможно, также будет способствовать повышению чувствительности определения алюминия.

**Экспериментальная часть**

В работе использован кристаллогидрат нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  «х. ч.», бензол «х. ч.», спирты «х. ч.» Исходный раствор соли (0.1 моль/л) готовили растворением соответствующей навески в дистиллированной воде, подкисленной азотной кислотой.

Концентрацию ионов алюминия в полученном растворе определяли обратным комплексонометрическим титрованием раствором сульфата цинка с индикатором ксиленоловый оранжевый [2]. Растворы меньшей концентрации готовили соответствующим разбавлением непосред-

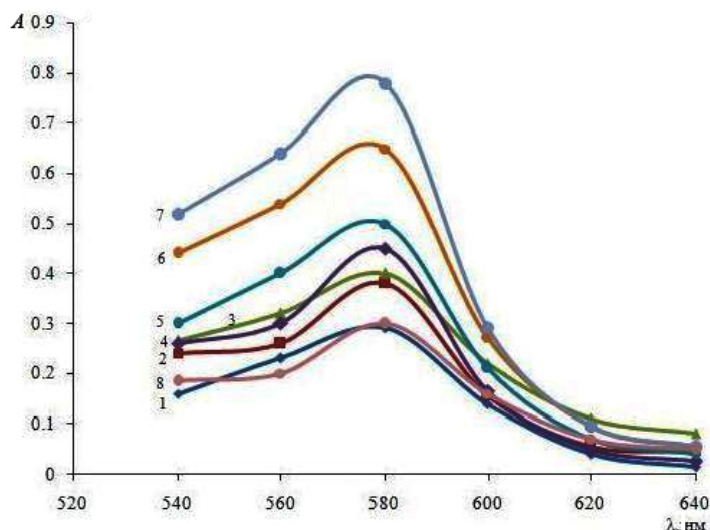


Рис. 1. Спектры поглощения ионного ассоциата фторидного комплекса алюминия с астрафлоксином на фоне раствора сравнения при добавлении полярных растворителей: 1 – изопропилового спирта, 2 – бутилового спирта, 3 – изобутилового спирта, 4 – амилового спирта, 5 – гексилового спирта, 6 – октилового спирта, 7 – нонилового спирта, 8 – без соразвителя

ственно перед использованием. Растворы соли алюминия подкисляли азотной кислотой (до  $pH = 3$ ) для предотвращения их гидролиза. Измерение оптической плотности экстракта ионного ассоциата проводили на спектрофотометре «UNICO».

Все органические растворители перед экстракцией насыщали водой, а воду – соответствующим экстрагентом для устранения влияния растворимости воды в экстрагенте, а экстрагента – в воде.

В делительные воронки помещали 5 мл  $10^{-5}$  М раствора нитрата алюминия, приливали 1 мл 0.01 М раствора фторида калия. Затем добавляли 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с  $pH = 3.0$  и 3 мл 0.01 М раствора астрафлоксина, объем жидкой фазы доводили дистиллированной водой до 30 мл, приливали 3.5 мл бензола и к полученной системе добавляли небольшие объемы растворителей. Исследовано влияние полярных и неполярных растворителей на экстракцию ионного ассоциата алюминия. В качестве полярных растворителей использовали изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, амиловый, гексиловый, октиловый, нониловый спирты, а также ацетон, циклогексанол и бензиловый спирт. В качестве неполярных компонентов – гексан, октан, нонан и декан. Содержимое делительных воронок перемешивали на механической мешалке в течение трех минут. Предварительно было установлено, что трехминутного перемешивания достаточно для установления равновесия в системе. После разделения органической и водной фаз экстракт помещали в фотометрическую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую

плотность на фоне раствора сравнения. Раствор сравнения готовили по аналогичной методике с той разницей, что вместо исследуемого раствора, содержащего ионы алюминия, помещали 5 мл дистиллированной воды.

Для нахождения оптимальной длины волны снимали спектр поглощения ионного ассоциата в бензоле в интервале длин волн от 450 до 640 нм. Спектр поглощения изучали для всех добавляемых растворителей.

Как видно из рис. 1, максимальное поглощение комплекса как в чистом бензоле, так и с добавками полярных соразвителей соответствует длине волны 580 нм. При добавлении к бензолу более полярных компонентов не происходит смещения длины волны, отвечающей максимуму поглощения комплекса. Поэтому дальнейшие опыты проводили при этой длине волны.

#### *Исследование влияния молярного избытка астрафлоксина*

Добавление избыточного количества красителя необходимо для устойчивого смещения равновесия в сторону образования ионного ассоциата. Поэтому изучено влияние молярного избытка астрафлоксина на оптическую плотность экстрактов ионного ассоциата ацидокомплекса алюминия с астрафлоксином. Для этого к пробам с концентрацией алюминия 0.3 мг/л добавляли все увеличивающиеся объемы раствора астрафлоксина с рассчитанными концентрациями, соответствующими молярным избыткам в 100–1000 раз. Результаты исследований показали, что при использовании добавки как полярных, так и неполярных растворителей при 600-кратном молярном избытке астрафлок-

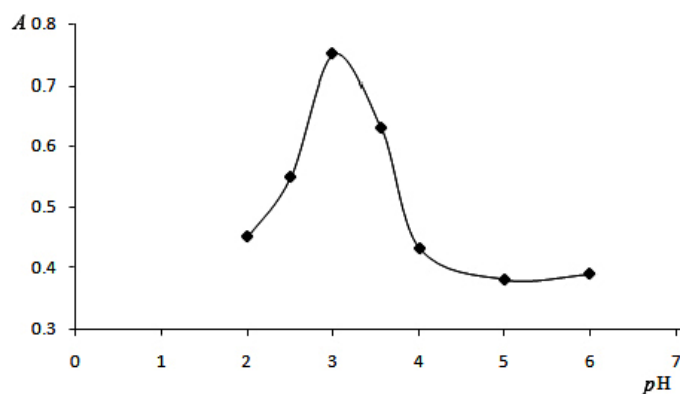


Рис. 2. Влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность бензольных экстрактов  $[AlF_4]AF^+$

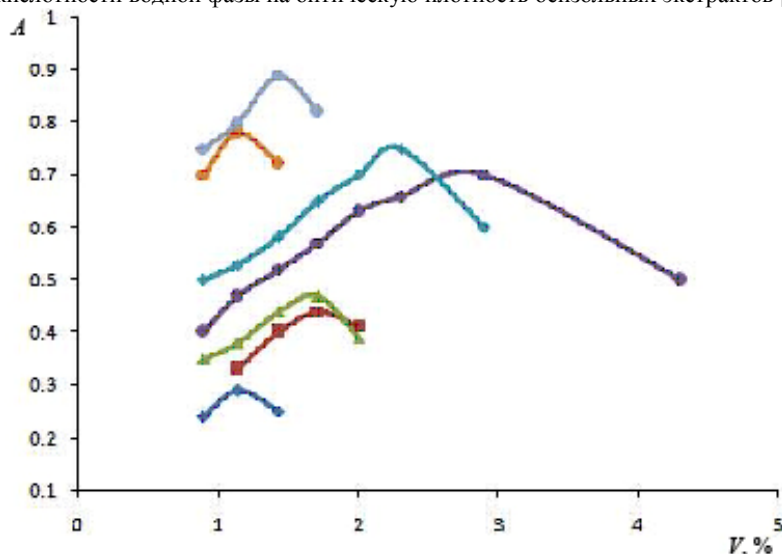


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстракта ионного ассоциата от оптимальных объемов добавляемых полярных соразтворителей: 1 – изопропилового спирта, 2 – бутилового спирта, 3 – изобутилового спирта, 4 – амилового спирта, 5 – гексилового спирта, 6 – октилового спирта, 7 – нонилового спирта

сина по отношению к содержанию катионов алюминия достигается максимальная оптическая плотность экстракта фторидного комплекса алюминия с астрафлоксином, и дальнейшее увеличение содержания красителя не влияет на определение алюминия(III). Поэтому последующие исследования проводили при 600-кратном молярном избытке астрафлуксина.

#### Влияние кислотности водной фазы

В основе разрабатываемого способа определения алюминия(III) лежат сразу несколько одновременных идущих процессов, на которые оказывает влияние кислотность среды: это диссоциация красителя, образование и экстракция ионного ассоциата и другие.

Для выбора оптимального pH водной фазы при экстракции фторидного комплекса алюминия с астрафлоксином исследованы ацетатно-аммиачные буферные растворы с разной кислотностью среды, которые готовились по методике [3]. Результаты представлены на рис. 2.

Из полученных результатов следует, что при экстракционно-фотометрическом определении

ионов алюминия с астрафлоксином оптимальным является значение pH, равное 3.0.

#### Нахождение оптимального количества добавляемого соразтворителя

В работе исследовалась зависимость оптической плотности экстракта ионного ассоциата фторидного комплекса алюминия с астрафлоксином от количества добавляемого к бензолу органического растворителя. Результаты представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что более эффективное влияние на экстракцию ионного ассоциата оказывает добавка к бензолу нонилового спирта. В последующих опытах использовали смешанный экстрагент, в котором содержалось 1.4% нонилового спирта.

#### Определение ионного состава ассоциата

Для определения состава и условной константы образования ионного ассоциата фторидного комплекса алюминия с астрафлоксином использовали метод Бента–Френча. Строили графики в координатах  $-\lg A$  от  $-\lg(C_{AF})$  для двух случаев: 1) экстрагент – бензол, 2) сме-

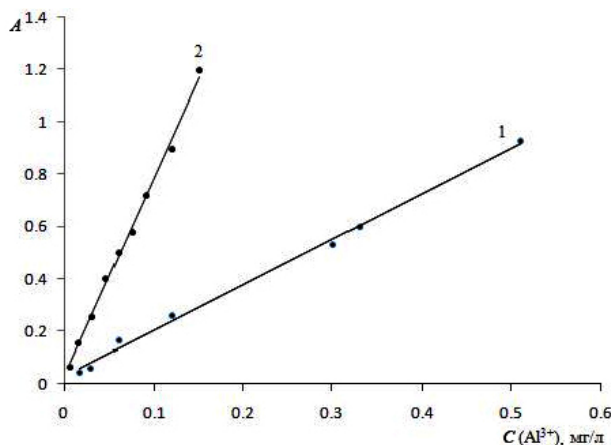


Рис. 4. Градуировочные графики для определения катионов алюминия в водных растворах: 1 – экстрагент бензол; 2 – экстрагент бензол + нониловый спирт

Таблица 1

**Результаты определения катионов алюминия методом «введено – определено» (экстрагент – бензол,  $n = 3, P = 0.95$ )**

Введено, мг/л	Определено, мг/л	$S_r$
0.03	0.029±0.003	0.04
0.06	0.058±0.003	0.02
0.12	0.118±0.006	0.02
0.3	0.31 ±0.01	0.01
0.5	0.49±0.01	0.01

Таблица 2

**Результаты определения катионов алюминия методом «введено – определено» (смешанный экстрагент,  $n = 3, P = 0.95$ )**

Введено, мг/л	Определено, мг/л	$S_r$
0.01	0.009±0.001	0.05
0.03	0.028±0.003	0.04
0.06	0.064±0.003	0.02
0.09	0.088±0.003	0.01
0.12	0,115±0.006	0.02

шанный экстрагент (бензол + нониловый спирт). Состав ионного ассоциата оценивали по тангенсу угла наклона зависимости  $-\lg A$  от  $-\lg(C_{АФ})$ , где  $A$  – оптическая плотность,  $C_{АФ}$  – концентрация астрафлюксина. При использовании бензола в качестве экстрагента тангенс угла наклона  $\operatorname{tg}\alpha$  оказался равным 0.78, что близко к 1, и мы можем считать, что состав равен 1:1, т.е.  $[AlF_4]^- A\Phi^+$ , константа устойчивости  $\beta = 1.5 \cdot 10^2$ . В случае применения смешанного экстрагента константа устойчивости  $\beta = 3.5 \cdot 10^2$ ,  $\operatorname{tg}\alpha = 0.67$ , скорее всего отношение катионной и анионной частей в ионном ассоциате будет составлять 1:0.5. На рис. 4 представлены градуировочные графики.

Уравнение градуировочного графика 1, в случае применения в качестве экстрагента бензола, имеет вид  $y = 1.708x - 0.043$ , коэффициент корреляции 0.997. Рабочая область градуировочной зависимости находится в интервале концентраций 0.02–0.5 мг/л. Предел обнаружения составляет 3.0 мкг/л. Молярный коэффициент светопоглощения ионного ассоциата в бен-

зольной фазе соответствует  $\epsilon = (4.4 \pm 0.1) \cdot 10^4$  л/(моль·см).

Уравнение градуировочного графика 2 для смешанного экстрагента имеет вид  $y = 7.569x - 0.034$ , коэффициент корреляции 0.996. Рабочая область градуировочной зависимости находится в интервале концентраций 0.006–0.15 мг/л. Предел обнаружения составляет 0.8 мкг/л. Молярный коэффициент светопоглощения ионного ассоциата в смешанном органическом растворителе имеет значение  $\epsilon = (2.2 \pm 0.1) \cdot 10^5$  л/(моль·см), что в 5 раз выше коэффициента чувствительности в случае использования в качестве экстрагента чистого бензола.

*Проверка воспроизводимости результатов определения алюминия методом «введено – определено»*

Для тестирования методики использовали стандартные растворы алюминия.

Из табл. 1 и 2 видно, что методика с использованием экстрагента бензола и смешанного

экстрагента позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты с относительной погрешностью не более 10%.

### Заключение

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения ионов алюминия в водных растворах, основанная на образовании экстрагируемого ассоциата фторидного комплекса алюминия с астрафлксином с использованием смешанного экстрагента. При этом коэффициент чувствительности определения ассоциата возрастает в 5 раз по сравнению с ис-

пользованием в качестве экстрагента чистого бензола. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью и точностью результатов анализа, что подтверждается методом «введено – определено».

### Список литературы

1. Давыдова С.Л. О токсичности ионов металлов. М.: Наука, 1991. 31 с.
2. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 536 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 465 с.

## EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS

*I.A. Kutyreva, A.D. Zorin, A.A. Kalugin, V.F. Zanozina*

Extraction of an ion associate of the fluoride complex of aluminium and astraphloxine from aqueous solution by benzene with admixtures of polar and non-polar organic solvents has been investigated. The influence of the molar surplus of astraphloxine on the optical density of the associate for a mixed extractant consisting of benzene and non-yl alcohol has been studied as well as the influence of water phase acidity. The composition of the ion associate has been determined.

*Keywords:* aluminium, cations, determination, extraction-photometric method, ion associates, astraphloxin, fluoride-ions, benzene, mixed extractant, interference.