

УДК 541.183.02:543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ Pt(IV) И Au(III)  
ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ TRITON N-42  
ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2011 Т.Ю. Подлипская\*, А.И. Булавченко, Л.А. Шелудякова

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск**Статья поступила 2 сентября 2010 г.**С доработки — 3 февраля 2011 г.*

Методом ИК—Фурье-спектроскопии исследовано распределение объемной (свободной) и гидратной (связанной) воды при экстракции Pt(IV) и Au(III) из кислых сульфатно-хлоридных сред обратными мицеллами Triton N-42. Доля объемной воды в мицеллах Triton N-42 уменьшается от 44 до 23 % с ростом концентрации сульфата натрия в исчерпываемой водной фазе до 3,5 моль/л. Снижение общего содержания мицеллярной воды и доли объемной воды хорошо согласуется с ростом коэффициентов распределения и концентрирования Pt(IV) и Au(III) при экстракции обратными мицеллами Triton N-42.

**Ключевые слова:** гидратная (связанная) вода, объемная (свободная) вода, ИК—Фурье-спектроскопия, обратные мицеллы, Triton N-42, экстракция.

Экстракционное извлечение анионных комплексов благородных металлов Pt(IV), Au(III) и Pd(II) обратными мицеллами оксиэтилированных поверхностно-активных веществ (ПАВ) из кислых сульфатно-хлоридных сред является перспективным методом мицеллярного концентрирования [ 1—3 ]. На эффективность мицеллярного концентрирования существенное влияние оказывают структурные характеристики обратных мицелл Triton N-42 и свойства воды, переходящей в мицеллярную фазу в процессе контакта с исчерпываемой водной фазой [ 4 ].

Наиболее часто свойства воды в мицеллах исследуются методами ИК спектроскопии по полосе валентных колебаний воды [ 5—9 ]. Асимметричность и большая ширина  $\nu(\text{OH})$  связана с существованием различных ассоциатов воды [ 10—13 ]. Для изучения микроструктуры мицеллярной воды успешно используется метод разложения полосы валентных колебаний на составляющие компоненты гауссовой формы [ 5—10, 14 ]. Каждой рассчитанной полосе отвечает определенный тип ассоциатов воды. В целом, мицеллярная вода делится на свободную (объемную) и связанную с полярными группами молекул ПАВ (гидратную) воду. Гидратная вода включает в себя все типы ассоциатов воды, связанных с какой-либо частью полярных групп молекул ПАВ.

Цель работы заключалась в рассмотрении влияния распределения объемной и гидратной воды в обратных мицеллах Triton N-42 на их экстракционную способность.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Реагенты.** В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный нонилфенол ( $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ) со степенью оксиэтилирования 4 — Triton N-42 (Sigma). Мицеллярные растворы содержали 0,25 моль/л Triton N-42 в *n*-декане. ПАВ и растворитель

---

\* E-mail: tatyana@niic.nsc.ru

*n*-декан (Ч) сушили  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исчерпываемая фаза содержала 3 моль/л HCl (ОСЧ), концентрацию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ХЧ) варьировали от 0 до насыщенного раствора ( $\sim 3,5$  моль/л).

Мицеллярные растворы готовили экстракционной солюбилизацией в условиях "мягкого" перемешивания пропеллерной мешалкой в течение 30 мин. Соотношение объемов исчерпываемой водной фазы к органической составляло 5:1. Равновесие устанавливалось за несколько минут.

**Методы.** ИК спектры в средней ( $4000\text{—}940\text{ см}^{-1}$ ) области регистрировали на ИК—Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (32 скана, разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ) в кюветках  $\text{CaF}_2$  толщиной  $l = 0,11$  мм. Предварительная обработка спектров включала в себя вычитание поглощения растворителя (*n*-декана) и молекул Triton N-42 по полосам фенильного кольца  $1611$  и  $1580\text{ см}^{-1}$  так, чтобы площади перекомпенсированной и недокомпенсированных частей спектра были равны [14]. Разложение полосы валентных колебаний воды ( $3800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ ) на составляющие полосы гауссовой формы проводили в программе PeakFit.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Содержание воды в экстрактах.** Влияние состава исчерпываемой водной фазы на распределение воды в обратных мицеллах Triton N-42 исследовано при экстракции из кислых сульфатно-хлоридных растворов в зависимости от концентрации сульфата натрия при постоянной кислотности (3 моль/л HCl). ИК спектры мицеллярной воды в области  $3800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$  при экстракции обратными мицеллами Triton N-42 приведены на рис. 1, *a*.

Интегральная площадь  $A_{\text{H}_2\text{O}}$  валентных колебаний мицеллярной воды линейно увеличивается с ростом содержания воды. По калибровочным зависимостям для мицеллярных растворов Triton N-42, приготовленных инъекционной солюбилизацией водных растворов соляной кислоты ( $A_{\text{H}_2\text{O}} = 366,7 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  или  $A_{\text{H}_2\text{O}} = 91,7 \cdot W$ ), рассчитаны концентрации воды в экстрактах и параметры  $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Triton N-42}]$ , равные молярному отношению концентрации воды и ПАВ в мицеллярной фазе.

С ростом концентрации сульфата натрия в исчерпываемой фазе поглощение в области валентных колебаний воды снижается; соответственно, монотонно уменьшаются концентрация воды в мицеллярных растворах и параметр  $W$  (см. рис. 1, *б*). Следует отметить, что ИК спектры экстрактов при концентрациях  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в исчерпываемой фазе ниже 0,5 моль/л не удалось записать из-за высокого содержания воды в мицеллярных растворах.

**Типы ассоциатов воды в обратных мицеллах Triton N-42.** До сих пор в полной мере не выяснены механизмы формирования контура полосы валентных колебаний жидкой воды, в том числе вкладов внутри- и межмолекулярных взаимодействий и резонанса Ферми [15—17]. В обратных мицеллах ситуация еще более усложняется за счет дополнительного взаимодей-

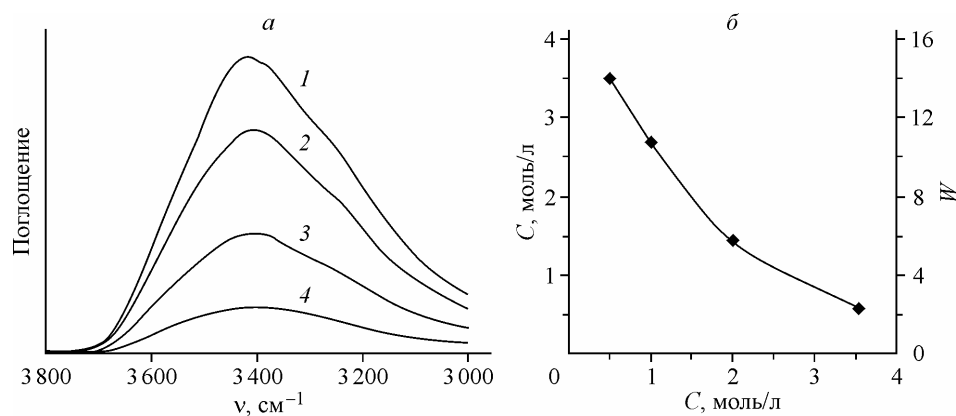


Рис. 1. ИК спектры мицеллярной воды (*a*) и содержание воды в мицеллярных растворах (*б*) при экстракции обратными мицеллами Triton N-42 в зависимости от концентрации сульфата натрия в исчерпываемой фазе: 1 — 0,5, 2 — 1,0, 3 — 2,0, 4 — 3,5 моль/л

вия молекул воды с полярными группами молекул ПАВ. Учесть все вышперечисленные взаимодействия чрезвычайно сложно, поэтому контур полосы валентных колебаний мицеллярной воды обычно описывают суммой симметричных компонент гауссовой формы, каждая из которых соотносится с ассоциатом определенного типа [5—10, 14]. Несмотря на упрощенность, такое рассмотрение позволяет описать состояние воды в обратных мицеллах и проследить изменение вкладов определенных типов ассоциатов воды в зависимости от различных факторов.

Обратная мицелла имеет сложную микрогетерогенную структуру и состоит из неполярного слоя углеводородных хвостов молекул ПАВ, поверхностного слоя полярных групп и водного ядра. В обратных мицеллах ассоциаты молекул воды распределяются в полярных наноразмерных полостях — ядрах, отделенных от неполярного растворителя монослоем молекул ПАВ. Молекулы воды гидратируют полярные группы молекул ПАВ, заполняя "пустоты" поверхностного слоя, а избыточная вода формирует водное ядро. Следует отметить высокую концентрацию полярных групп в ядрах мицелл, ее значение в 15—20 раз превышает концентрацию ПАВ в мицеллярном растворе, а число молекул воды в полярной нанополости может изменяться от нуля до нескольких тысяч. Таким образом, в мицеллярных системах можно строго фиксировать количество молекул воды, включенных в ядра, что создает уникальные условия для изучения различных физико-химических взаимодействий [18, 19], поскольку свойства воды в поверхностном слое и объемном ядре различаются и зависят от общего содержания воды.

Полярная группа молекулы Triton N-42 содержит четыре оксиэтильные ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) и одну гидроксильную ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) группу. Изменение формы контура (при его постоянной интегральной площади)  $\nu_{\text{ас}}(\text{CO})$  оксиэтильных групп, не связанных с фенильным кольцом, и гидроксильных групп молекул Triton N-42 в области  $1200-1000 \text{ см}^{-1}$  с ростом содержания воды связано с их сильной гидратацией [14]; следовательно, можно ожидать влияния процессов гидратации полярных групп молекул ПАВ на контур полосы валентных колебаний воды, особенно при ее низких концентрациях.

Полосы валентных колебаний воды в обратных мицеллах Triton N-42 хорошо описываются суммой трех компонент гауссовой формы [14], что позволяет выделить три типа ассоциатов воды в обратных мицеллах Triton N-42: связанную с оксиэтильными группами ( $P_{\text{гидр1}}$ ), объемную ( $P_{\text{об}}$ ) и связанную с гидроксильными группами и вторично связанную с оксиэтильными группами ( $P_{\text{гидр2}}$ ). Для всех мицеллярных растворов максимумы гауссовых полос были расположены при  $3565 \pm 10$ ,  $3440 \pm 10$ , и  $3300 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ . Положение полосы валентных колебаний воды определяется силой водородных связей, которые она образует с соседними молекулами [13]. Мы считаем разумным следующее отнесение полос гауссовой формы. Высоочастотную компоненту  $3565 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  ( $P_{\text{гидр1}}$ ) можно отнести к молекулам воды, связанным с кислородными атомами оксиэтильных групп молекул Triton N-42 [14]. Среднюю компоненту при  $3440 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  ( $P_{\text{об}}$ ) мы относим к свободной (объемной) воде, молекулы которой образуют сильные водородные связи между собой и не взаимодействуют с полярными группами молекул Triton N-42 [5—9, 14]. Низкочастотная компонента  $3300 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  ( $P_{\text{гидр2}}$ ), по нашему мнению, обусловлена молекулами воды, которые образуют водородные связи с гидроксильной группой и с уже гидратированными кислородными атомами оксиэтильных групп, тем самым формируя второй гидратный слой оксиэтильных групп [14].

Для расчета долевого распределения обычно просто используются площади под контурами гауссовых полос [5—10, 14]. Однако с усилением водородных связей в ассоциатах воды понижается частота их ОН-колебаний и возрастает интенсивность поглощения [20]. Так, в области частот от  $\nu_0 = 3670$  до  $3300 \text{ см}^{-1}$  интегральная интенсивность поглощения осциллятором  $F(\nu_i)$  возрастает в 30 раз. Поэтому для нахождения долевого распределения типов воды необходимо учесть их различную интенсивность поглощения, т.е. площадь под контуром гауссовой полосы нужно разделить на  $F(\nu_i)$ . Для расчета факторов интенсивности  $F(\nu_i)$  мы использовали корреляцию, установленную Ю.А. Ефимовым и Ю.И. Наберухиным [21], для водородных связей в воде:  $F(\nu_i) = 1 + k(\nu_0 - \nu_i)$ , где  $\nu_0 = 3670 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_i$  — частота полосы ассоциата воды;  $k = 0,0913 \text{ см}$ . Для полос гауссовой формы с частотами  $\nu_i = 3565$ ,  $3440$  и  $3300 \text{ см}^{-1}$  факторы интенсивности равны 10,59, 22,00 и 34,78 соответственно.

Рис. 2. Распределение воды по типам ( $P_i$ ) при экстракции Triton N-42 в зависимости от концентрации сульфата натрия в исчерпываемой фазе: 1 —  $P_{об}$ , 2 —  $P_{гидр1}$ , 3 —  $P_{гидр2}$ , 4 —  $P_{гидр1} + P_{гидр2}$

Долю воды каждого типа ( $P_i$ ) рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы ( $A_i$ ) к сумме площадей всех полос, составляющих контур  $\nu(\text{OH})$ , с учетом соответствующих факторов интенсивности: 
$$P_i = \frac{A_i / F(\nu_i)}{\sum_i A_i / F(\nu_i)}$$

### Распределение воды в обратных мицеллах Triton N-42.

Распределение воды в обратных мицеллах Triton N-42 в зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в исчерпываемой фазе представлено на рис. 2. Доля объемной воды  $P_{об}$  линейно уменьшается почти в 2 раза от 44 до 23 %, в то время как доля связанной воды  $P_{гидр1}$  линейно увеличивается от 17 до 37 %, а доля связанной воды  $P_{гидр2}$  остается постоянной. В целом, доля гидратной воды ( $P_{гидр1} + P_{гидр2}$ ) линейно растет от 56 до 77 % (см. рис. 2).

Таким образом, с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в исчерпываемой фазе уменьшается общее содержание воды в мицеллах Triton N-42 (см. рис. 1, б), при этом доля объемной воды уменьшается за счет увеличения доли воды ( $P_{гидр1}$ ), связанной с оксиэтильными группами (см. рис. 2). Снижение вклада объемной воды приводит к улучшению извлечения хлоридного комплекса Pt(IV) в несколько раз (коэффициент распределения увеличивается от 0,8 до 6,0) [4]. Коэффициент распределения Au(III) существенно выше и достигает максимального значения ~500 при концентрации сульфата натрия 1 моль/л [22].

Следовательно, наиболее подходящей средой (по кислотно-солевому фону) для мицеллярного концентрирования анионных комплексов металлов являются водные растворы 3 моль/л HCl, насыщенные по сульфату натрия (~3,5 моль/л). В таких экстракционных системах формируются обратные мицеллы с небольшими числами агрегации (около 400), имеющие форму вытянутого эллипсоида [23] и низкое содержание воды (см. рис. 1, б), и достигаются наиболее высокие коэффициенты концентрирования Pt(IV) до  $\sim 10^3$  [2] и Au(III) до  $\sim 10^4$  (с учетом электрофоретического концентрирования) [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано распределение объемной и гидратной воды при экстракции обратными мицеллами Triton N-42 из кислых сульфатно-хлоридных растворов по полосе валентных колебаний воды. Доли различных ассоциатов воды рассчитаны по площадям полос гауссовой формы с учетом факторов интенсивности.

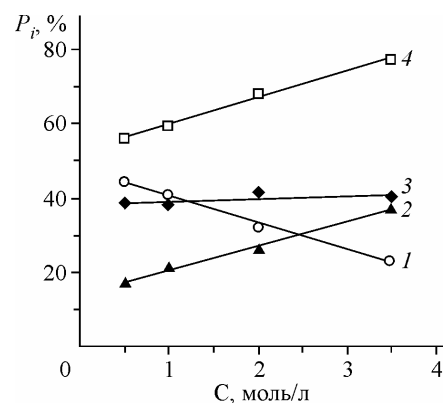
Показано, что с ростом концентрации сульфата натрия в исчерпываемой фазе при экстракции обратными мицеллами оксиэтилированного Triton N-42 происходит существенное уменьшение как общего содержания воды, так и доли объемной воды, что приводит к увеличению коэффициентов распределения и концентрирования анионных комплексов Pt(IV) и Au(III).

Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой за съемку ИК спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32308, 09-03-00511).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulavchenko A.I., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // Sep. Sci. Technol. – 1995. – 30, N 2. – P. 239 – 246.
2. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // Analyst. – 1997. – 122, N 3. – P. 227 – 232.
3. Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т. // Журн. неорган. химии. – 2005. – 50, № 5. – С. 862 – 866.



4. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 20. – P. 4821 – 4826.
5. *Li Q., Li T., Wu J., Zhou N.* // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – **229**, N 1. – P. 298 – 302.
6. *Zhou N., Li Q., Wu J. et al.* // Langmuir. – 2001. – **17**, N 15. – P. 4505 – 4509.
7. *Yuan S.-L., Zhou G.-W., Xu G.-Y, Li G.-Z.* // J. Dispers. Sci. Technol. – 2004. – **25**, N 6. – P. 733 – 739.
8. *Zhou G.-W., Li G.-Z., Chen W.-J.* // Langmuir. – 2002. – **18**, N 12. – P. 4566 – 4571.
9. *Neuman R.D., Park S.J.* // J. Colloid Interface Sci. – 1992. – **152**, N 1. – P. 41 – 53.
10. *Boissiere C., Brubach J.B., Mermet A. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**, N 5. – P. 1032 – 1035.
11. *Jain T.K., Varshney M., Maitra A.* // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**, N 21. – P. 7409 – 7416.
12. *Onori G., Santucci A.* // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, N 20. – P. 5430 – 5434.
13. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М.: Наука, 1973.
14. *Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 242 – 250.
15. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
16. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
17. *Ефимов Ю.Я.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1122 – 1132.
18. *Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии* / Ред. К. Миттел. – М.: Мир, 1980.
19. *Silber J.J., Viasutti A., Abuin E., Lissi E.* // Adv. Colloid Interface Sci. – 1999. – **82**. – P. 189 – 252.
20. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
21. *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // Molecular Physics. – 2004. – **102**. – P. 1407 – 1414.
22. *Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А. и др.* // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 12. – С. 1980 – 1985.
23. *Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т.* // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 5. – С. 904 – 909.
24. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Arymbaeva A.T.* // Sep. Sci. Technol. – 2011. – **46**, N 1. – P. 54 – 63.