

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXV, 8

SECTIO AA

1980

Instytut Chemii Podstawowych Akad. Med. w Lublinie  
Zakład Chemii Nieorganicznej

Stanisław PRZESZLAKOWSKI,  
Jadwiga IWANIUK

**Ekstrakcyjno-spektrofotometryczne oznaczenie miedzi w postaci  
kompleksu z LIX 34**

Экстракционно-спектрофотометрические определения меди в виде комплекса  
с LIX 34

Extraction-Spectrophotometric Determination of Copper as Its Complex with LIX 34

Duże zainteresowanie hydrometalurgicznymi metodami przerobu kruszców miedziowych, uwzględniających etap ekstrakcji, spowodowało pojawienie się na rynku szeregu nowych ekstrahentów selektywnych dla tego metalu. Są to odczynniki chelatujące, różniące się od związków stosowanych od dawna w chemii analitycznej znacznie mniejszą rozpuszczalnością w wodzie i dobrą rozpuszczalnością zarówno odczynnika, jak i jego kompleksu z miedzią w mało polarnych rozpuszczalnikach węglowodorowych, na przykład w nafcie, którą uzyskuje się przez zwiększenie hydrofobowości cząsteczki poprzez wprowadzenie dodatkowych grup alkilowych lub arylowych. Oprócz różnych hydroksyoksymów aromatycznych (LIX 64, LIX 64N, LIX 65N, LIX 70), SEM 529, Acorga P-17, Acorga P-50, różnych hydroksyoksymów syntetyzowanych w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Poznańskiej [1—3], pochodnych 8-hydroksychinoliny (Kelex 100) [4] i modyfikowanych  $\beta$ -dwuketonów (Hostarex DK-16, LIX 54) [4—6], zaferowano w r. 1976 nowy ekstrahent miedzi, oznaczony symbolem LIX 34 [7], który jest zalecany do ekstrakcji miedzi z roztworów kwaśnych w obecności żelaza. Ekstrahent ten z roztworów wodnych o wartościach  $pH$  mniejszych od 3,5 ekstrahuje tylko miedź i rtęć (II); z roztworów o wyższych wartościach  $pH$  ulega częściowej ekstrakcji także cynk, kadm, ołów, kobalt i nikiel. Chociaż producent nie definiuje składu ekstrahentu, to jednak z informacji uzyskanych w Warren Spring Laboratory [6] wynika, że jest to prawdopodobnie pochodna benzeno-sulfonyloaminochinoliny.

Przemysłowe ekstrahenty z grupy hydroksyoksymów aromatycznych są nie tylko stosowane w procesach hydrometalurgicznych, lecz mają również znaczenie w chemii analitycznej do koncentracji miedzi z roztworów wodnych metodami chromatograficznymi [8—12] lub oznaczenia miedzi [13] oraz miedzi i niklu [14] metodami ekstrakcyjno-spektrofotometrycznymi lub metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

Duża selektywność LIX 34 oraz brunatna barwa jego kompleksu z miedzią sugerują możliwość wykorzystania odczynnika do ekstrakcyjno-spektrofotometrycznego oznaczania tego metalu. Ponieważ stwierdzono [3], że handlowy preparat jest ok. 1-molowym roztworem czynnika ekstrakcyjnego w rozpuszczalniku naftowym, postanowiono również przeprowadzić próbę wyodrębniania i oczyszczania odczynnika w celu zbadania niektórych jego własności, które mogłyby ewentualnie dostarczyć dodatkowych informacji potwierdzających lub wykluczających przypuszczalny wzór tego związku proponowany przez Mellinga [6].

#### ODCZYNNIKI I APARATURA

LIX 34 — prod. General Mills Chemicals, Inc. (USA). Miedź metal. spektralnie czysta. Siarczan żelazowo-amonowy cz.d.a. prod. POCh Gliwice. Siarczan niklawo-amonowy cz.d.a. Roztwory wzorcowe azotanu ołowiu, chlorku kobaltowego, chlorku kadmowego i chlorku cynkowego „Titrisol” prod. Merck (RFN). Płytki chromatograficzne preparatywne 20×20 cm PSC Fertigplatten prod. firmy Merck (RFN) o grubości warstwy żelu krzemionkowego 2 mm. Pozostałe odczynniki były stopnia czystości cz.d.a.

Spektrofotometr Spekol ze wzmacniaczem ZV i przystawką EK-5 oraz kiuwetami szklanymi o grubości warstwy 1 cm — prod. firmy Zeiss (NRD). Spektrofotometr VSU 2-P prod. firmy Zeiss (NRD) z kiuwetami kwarcowymi o grubości warstwy 1 cm. Spektrofotometr UR-20 prod. firmy Zeiss (NRD). Pehametr cyfrowy typu N-517 prod. Mera-Elwro z podwójną elektrodą (szklana+kalomelowa) 6K 2311 G prod. firmy Radiometer (Dania). Wstrząsarka mechaniczna typu 327 prod. firmy Pre-med. Wyparka próżniowa prod. firmy Quickfit (Anglia).

#### METODYKA DOŚWIADCZALNA

##### 1. Oczyszczanie odczynnika

Oczyszczanie LIX 34 (po częściowym usunięciu rozpuszczalnika naftowego w wyparce próżniowej) przeprowadzono na płytkach preparatywnych o grubości warstwy żelu krzemionkowego 2 mm w sposób następu-

jący: Na aktywowane w temp. 110°C płytki nanoszono wielokrotnie (16—18 razy) pasmowo 25% roztwór LIX 34 w benzenie (na 1 płytkę nanoszono 4,2 cm<sup>3</sup> ekstrahentu). Po wyschnięciu ekstrahentu płytkę umieszczano w dużych komorach chromatograficznych i rozwijano mieszaniną benzenu i acetonu (94+6). Po wysuszeniu chromatogramów z rozdzielonym ekstrahentem (jasnożółte szerokie pasmo o wartości  $R_F$  0,35—0,65; zanieczyszczenia pozostawały na linii startowej w postaci lekko rozmytej brunatnej smugi, a częściowo migrowały z czołem fazy ruchomej), zeskrobywano żółtą warstwę adsorbentu i kilkakrotnie eluowano gorącym benzenem. Po odwirowaniu żelu oddestylowano benzen w wyparce próżniowej, a resztki rozpuszczalnika usunięto przez wielogodzinne odparowanie w eksykatorze próżniowym. Z 10 płytek uzyskano 4 g oczyszczonego LIX 34 w postaci jasnożółtej oleistej cieczy. W celu dodatkowego oczyszczenia odczynnika wszystkie wyżej wymienione czynności powtórzono po rozcieńczeniu wstępnie oczyszczonej substancji benzenem. Dla tak oczyszczonego ekstrahentu przeprowadzono badania jakościowe, analizę elementarną oraz badano widma UV, IR i NMR, a następnie przeprowadzono ekstrakcję miedzi roztworem odczynnika w cykloheksanie i dodatkowo ekstrakcję niklu i kadmu roztworami LIX 34 w chloroformie, które badano jakościowo w świetle UV.

## 2. Ekstrakcja miedzi i pomiary spektrofotometryczne

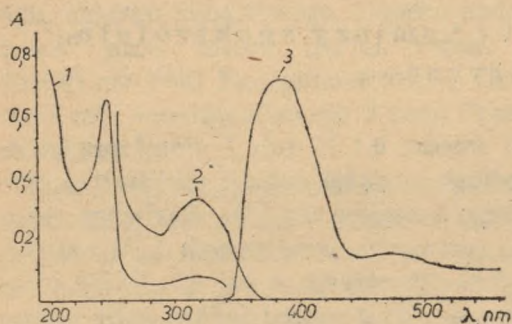
Roztwory wzorcowe o stężeniu miedzi 0,1 M lub 1 g/dm<sup>3</sup> przygotowano przez rozpuszczenie odpowiednich odważek miedzi spektralnie czystej w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego [15]. Roztwory robocze otrzymano przez rozcieńczenie roztworów wzorcowych 1 M roztworem amoniaku lub roztworami buforu octanowego o pH 4,7. Bufor octanowy przygotowano przez rozpuszczenie 136 g octanu sodowego w wodzie destylowanej, dodanie 50,5 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego i uzupełnienie roztworu wodą destylowaną do objętości 1 dm<sup>3</sup>.

Ekstrakcję prowadzono zazwyczaj 0,1% lub 0,05% v/v roztworami LIX 34 nie oczyszczonego w benzenie. W tym celu pobierano do rozdzielaczy cylindrycznych pojemności 15 cm<sup>3</sup> po 5 cm<sup>3</sup> fazy wodnej i organicznej i wytrząsano przez 5 min. na wytrząsarce mechanicznej przy parametrach: amplituda 10, częstotliwość 6. Po rozdzieleniu faz sączono fazę organiczną przez bibułę filtracyjną (w celu usunięcia resztek roztworu wodnego) i mierzono jej absorbancję. Odnośnik stanowiły 0,1% lub 0,05% roztwory LIX 34 w benzenie wytrząsane z roztworem wodnym amoniaku lub buforu octanowego.

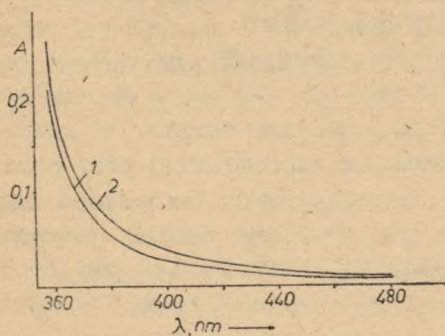
## WYNIKI I DYSKUSJA

## 1. Badanie odczynnika

Wstępne próby jakościowe przeprowadzone dla oczyszczonego metodą chromatografii cienkowarstwowej odczynnika wykazały w nim obecność azotu i siarki oraz ugrupowania aromatycznego i obecność azotu heterocyklicznego, natomiast ilościowa mikroanaliza elementarna dała średnie wyniki z minimum 3 powtórzeń C — 72,13%, H — 7,73%, N — 7,03%, S — 9,05%, O — (obliczony przez odjęcie sumy wyników od 100%) — 4,1%. Odpowiada to sumarycznemu wzorowi związku  $C_{24}H_{30}N_2SO$  lub prawdopodobnie  $C_{24}H_{30}N_2SO_2$  — wzór ten odpowiadałby masie cząsteczkowej ok. 410. Widma roztworów LIX 34 w cykloheksanie (ryc. 1) wykazują obecność dwu wyraźnych maksimów absorpcji: przy 245 nm ( $\epsilon = 3,2 \cdot 10^4$ ) oraz przy 320 nm ( $\epsilon = 3,33 \cdot 10^3$ ), natomiast widmo kompleksu miedzi z oczyszczonym LIX 34 w cykloheksanie (krzywa 3 na ryc. 1) wykazuje maksimum przy 386 nm ( $\epsilon = 6,86 \cdot 10^3$ ) i słabe oraz mało wyraźne przy 470 nm ( $\epsilon = 1,3 \cdot 10^3$ ). Również roztwory LIX 34 w benzenie wykazują jedynie nieznaczną absorpcję w zakresie widzialnym (ryc. 2) i dlatego mogłyby okazać się użyteczne do ekstrakcyjno-kolorymetrycznego oznaczania miedzi.



Ryc. 1. Widma absorpcyjne  $2,08 \cdot 10^{-5}$  molowego (krzywa 1) oraz  $1,04 \cdot 10^{-4}$  molowego (krzywa 2) roztworu LIX 34 w cykloheksanie oraz kompleksu miedzi ( $c = 10^{-4} M$ ) z LIX 34 w cykloheksanie (krzywa 3; odnośnik  $10^{-3} M$  LIX 34 w cykloheksanie)



Ryc. 2. Widma absorpcyjne 2% w/v roztworów LIX 34 w benzenie wytrząsanych z roztworami wodnymi o różnych wartościach pH: 3,0 lub 7,2 — krzywa 1; 11,74 — krzywa 2

Widmo UV roztworu LIX 34 w cykloheksanie wykazuje dość duże analogie z widmem chinoliny w tym rozpuszczalniku: pasmo batochromowe występuje przy tej samej długości fali ( $\lambda_{\max} = 320$  nm) i ma prawie identyczne natężenie; natomiast pasmo w zakresie krótkofalowym (przy 245 nm) jest nieco przesunięte w stronę fal krótszych w porównaniu z chinoliną.

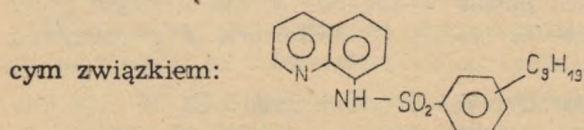
Charakterystykę pasm absorpcyjnych oczyszczonego LIX 34 (film lub 10% roztwór w czterochlorku węgla) w podczerwieni zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Pasma absorpcyjne LIX 34 w podczerwieni

Liczba falowa (cm <sup>-1</sup> )	Charakter pasma	
3350	średnio silne, niezbyt ostre	drgania walencyjne O—H lub N—H (występuje m. in. w sulfonamidach I-rzędowych)
3000—2880	bardzo silne, szerokie	drgania walencyjne C—H oraz deformacyjne C—H w pierścieniu
1600		drgania deformacyjne pierścieni pirydynowego lub chinolinowego
1580		
1500	silne, ostre	drgania pierścienia pirydyny lub chinoliny
1470	silne, niezbyt ostre	charakterystyczne dla drgań nożycowych grup —CH <sub>2</sub> w liniowych łańcuchach alifatycznych
1420	silne, ostre	asymetryczne deformacyjne grupy —CH <sub>3</sub> w pochodnych alkilobenzenu
1370	silne, podwójne	symetryczne deformacyjne grupy —CH <sub>3</sub> w węglowodorach aromatycznych z liniowymi łańcuchami
1330	średnio silne, ostre	występuje w dwupodstawionych sulfonamidach
1310		nie zdefiniowane
1170	bardzo silne	drgania walencyjne S=O w sulfonamidach
1175	silne	drgania płaskie deformacyjne w pierścieniu chinoliny lub izochinoliny
1140	średnie	drgania wahadłowe grupy —CH <sub>3</sub> w węglowodorach alifatycznych o nie rozgałęzionych łańcuchach
1080		
1060		pasma nie zidentyfikowane
920		
820	ostre, silne	drgania deformacyjne i walencyjne C—H w pierścieniu pirydyny i chinoliny
710		drgania walencyjne C—S oraz deformacyjne
675		C—H w pochodnych benzenu

Tak więc widma UV i IR zdają się potwierdzać przybliżony wzór związku podawany przez Mellinga [6]. Dodatkowym potwierdzeniem tego przypuszczenia jest wyraźna zielona fluorescencja kompleksów cynku i kadmu z LIX 34 (analogiczna do fluorescencji kompleksów tych metali z 8-(parametylobenzeno)sulfonyloaminochinoliną [16, 17], którą stwierdzono po ekstrakcji cynku i kadmu z roztworu amoniakalnego

o pH 9 za pomocą chloroformowych roztworów odczynnika. Biorąc pod uwagę wzór sumaryczny LIX 34 ( $C_{24}H_{30}N_2SO_2$  — na podstawie wyników analizy elementarnej), badany ekstrahent jest prawdopodobnie następują-



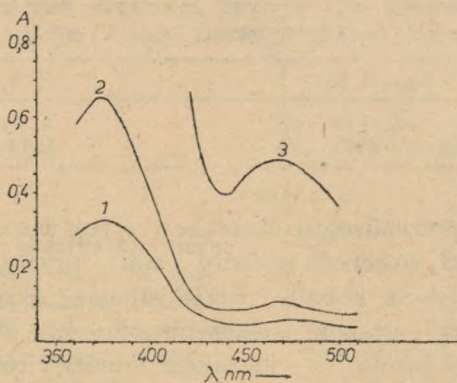
Związek ten różniłby się więc od dawniej znanych pochodnych 8-benzenosulfonyloaminochinolinylu jedynie obecnością długiego łańcucha alkilowego (nonylowego) w pierścieniu benzenowym, powodującego zwiększenie hydrofobowości odczynnika.

Chociaż producent LIX 34 wskazuje na bardzo dużą trwałość ekstrahentu (roztwór czynnika ekstrakcyjnego w naftcie), to jednak nasze badania wykazały stopniowy rozkład oczyszczonego odczynnika pozbawionego rozcieńczalnika w czasie jego przechowywania — sugeruje to między innymi stopniowa zmiana barwy z żółtej na jasnobrunatną. Dlatego też próby bardziej dokładnego określenia struktury LIX 34 przeprowadzone metodą spektroskopii masowej i NMR nie dały efektów ze względu na zaciemnione obrazy uzyskiwanych widm.

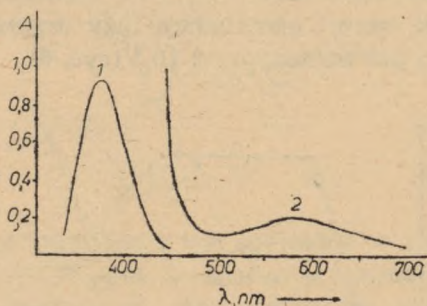
## 2. Ekstrakcyjno-spektrofotometryczne oznaczanie miedzi

Wstępne próby jakościowe wykazały, że LIX 34 tworzy barwne kompleksy z miedzią (brunatny), niklem (zielony), i kobaltem (żółtozielony). Z pracy K o r d o s k y i współprac. [7] wynika, że ekstrakcja miedzi roztworami odczynnika przebiega z dużą prędkością. Pomiar absorpcji fazy organicznej po ekstrakcji  $10^{-4}$  molowego roztworu Cu(II) w 1 N amoniaku za pomocą 0,1% LIX 34 w benzenie wykazały, że stałą wartość absorpcji osiąga się już po 1-minutowym wytrząsaniu obu faz. W dalszych doświadczeniach czas kontaktu faz wynosił 5 min.

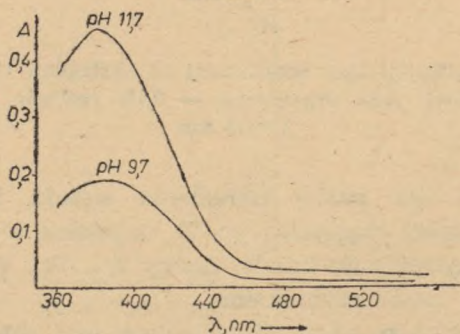
Widma absorpcyjne kompleksów miedzi, niklu i kobaltu z LIX 34 w benzenie przedstawiono na ryc. 3—5. Kompleksy miedzi i niklu z LIX 34 charakteryzują się występowaniem dwu maksimów absorpcji, przy czym pasma absorpcyjne w bliskim nadfiolecie (375—380 nm) są bardziej ostre i znacznie silniejsze (tab. 2). Absorbancja roztworu kompleksu kobaltu z LIX 34 w benzenie zależy w dużym stopniu od pH fazy wodnej i nawet przy prowadzeniu ekstrakcji z roztworów o pH 11,7 molowy współczynnik absorpcji ( $\lambda_{\max}=380$  nm) jest mniejszy niż dla miedzi i wynosi  $5,25 \cdot 10^3$ .



Ryc. 3. Widma absorpcyjne kompleksu miedzi z LIX 34 po ekstrakcji metalu 0,1% roztworem (krzywa 1,2) lub 2% w/v (krzywa 3) roztworem LIX 34 w benzenie; wyjściowa faza wodna : roztwory Cu (II) w 1 N amoniaku o stężeniach: krzywa 1 —  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ; krzywa 2 —  $10^{-4} \text{M}$ ; krzywa 3 —  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ; odnośnik: 0,1% roztwór LIX 34 w benzenie



Ryc. 4. Widma absorpcyjne kompleksu niklu z LIX 34 po ekstrakcji 2,5% w/v roztworem LIX 34 w nafcie; wyjściowa faza wodna : roztwory Ni(II) w 1 N  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o stężeniach:  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{M}$  (krzywa 1) oraz  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{M}$  (krzywa 2); odnośnik: 2,5% LIX 34 w nafcie



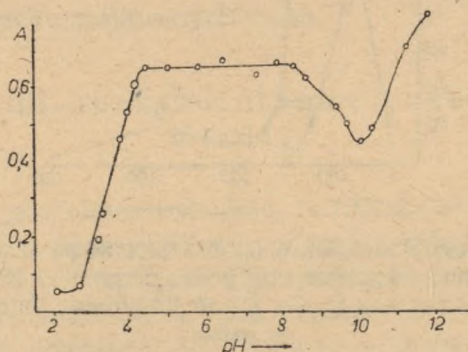
Ryc. 5. Widma absorpcyjne kompleksu kobaltu z LIX 34 w benzenie; wyjściowa faza wodna : roztwór kobaltu w 1 N  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \mu\text{g Co/cm}^3$ ); faza organiczna — 0,1% w/v LIX 34 w benzenie

Tab. 2. Maksima absorpcji oraz wartości molowych współczynników absorpcji  $\epsilon$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ) kompleksów miedzi i niklu z LIX 34

Metal	$\lambda_{\text{max}} 1 (\epsilon_1)$	$\lambda_{\text{max}} 2 (\epsilon_2)$
Miedź	375 nm ( $6,78 \cdot 10^3$ )	470 nm ( $1,1 \cdot 10^3$ )
Nikiel	380 nm ( $7,75 \cdot 10^3$ )	560 nm ( $1,54 \cdot 10^4$ )

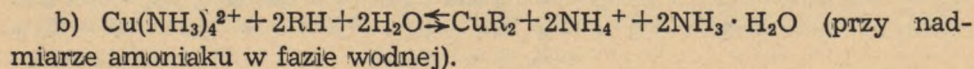
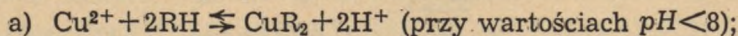
Tak więc przy prowadzeniu ekstrakcji z roztworów wodnych o dużych wartościach  $pH$ , obecność kobaltu i niklu przeszkadzałyby w oznaczaniu miedzi. Ponieważ kobalt i nikiel ulegają ekstrakcji roztworami LIX 34, dopiero przy wyraźnie większych wartościach  $pH$  w porównaniu z miedzią należałoby prowadzić ekstrakcję miedzi z roztworów kwaśnych w obecności tych metali.

Absorbancja kompleksu miedzi z LIX 34 zachowuje w badanych warunkach stałą wartość w granicach  $pH$  4,5—8; dalszy wzrost  $pH$  w granicach 8—10 powoduje zmniejszenie absorbancji spowodowane konkurencyjnym działaniem cząsteczek  $\text{NH}_3$  jako ligandu. Trudny do wytłumaczenia jest jednak wzrost absorbancji fazy organicznej po ekstrakcji miedzi z roztworów o  $pH$  większym od 10,3 (ryc. 6).



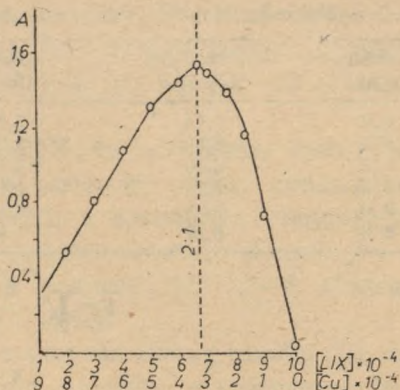
Ryc. 6. Zależność absorbancji fazy organicznej po ekstrakcji  $10^{-4}\text{M}$  roztworu miedzi (II) od  $pH$  fazy wodnej; faza organiczna — 0,1% roztwór LIX 34 w benzenie;  $\lambda=375$  nm

Przeprowadzono też próbę określenia składu kompleksu miedzi z LIX 34 metodą zmian ciągłych (ryc. 7); uzyskane wyniki sugerują stosunek molowy odczynnika do miedzi równy 2:1. Tak więc reakcję miedzi z LIX 34 można by opisać równaniem:

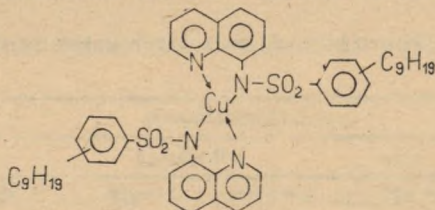




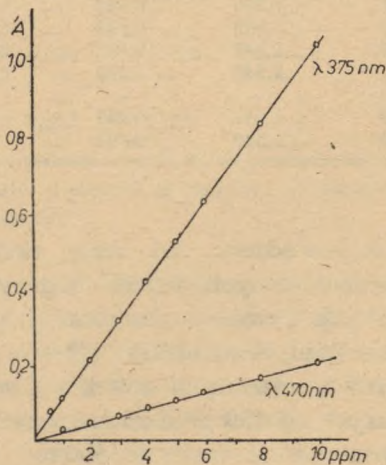
Ryc. 7. Krzywa absorbancji serii izomolowych; faza wodna — roztwory Cu (II) w buforze octanowym o pH 4,7; faza organiczna — 0,1% LIX 34 w benzenie; odnośnik — benzen,  $\lambda=375$  nm



W fazie organicznej powstaje kompleks wewnętrzny o budowie analogicznej do kompleksów metali z innymi odczynnikami zawierającymi ugrupowania sulfonaminowe w sąsiedztwie heterocyklicznego atomu azotu [18]:



Prawo Beera dla tego kompleksu jest spełnione w zakresie stężeń miedzi w fazie wodnej od 1 do 10 ppm, a oznaczenia można prowadzić przy długościach fali odpowiadających obu maksimum absorpcji  $\lambda_1=375$  nm i  $\lambda_2=470$  nm (ryc. 8). Precyzję oraz dokładność proponowanej metody charakteryzują dane podane w tab. 3.



Ryc. 8. Krzywe kalibracyjne ekstrakcyjno-spektrofotometrycznego oznaczania miedzi; faza wodna — roztwór Cu (II) w buforze octanowym o pH 4,7; faza organiczna — 0,1% LIX 34 w benzenie

Tab. 3. Dokładność i precyzja proponowanej metody oznaczania miedzi ( $n=6$ )

Wprowadzono (ppm)	Oznaczono (ppm)	Błąd (%)	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
6,35	6,44	+1,41	+0,09	0,0081
6,35	6,43	+1,26	+0,08	0,0064
6,35	6,36	+0,16	+0,01	0,0001
6,35	6,34	-0,16	-0,01	0,0001
6,35	6,33	-0,31	-0,02	0,0004
6,35	6,26	-1,41	-0,09	0,0081

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,068,$$

$$\bar{S} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0,0304,$$

$$Sr = \frac{S}{\bar{x}} = 0,011,$$

$$\mu_{0,95} = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s} = 6,35 \pm 0,08 \text{ ppm.}$$

Tab. 4. Wpływ stężenia niektórych kationów w fazie wodnej na  
LIX 34

C Me ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	Absorbancja					
	kobalt		nikiel		żelazo (III)	
	$\lambda=37,5$ nm	$\lambda=470$ nm	$\lambda=375$ nm	$\lambda=470$ nm	$\lambda=375$ nm	$\lambda=470$ nm
0	0,542	0,091	0,542	0,091	0,540	0,090
0,1	0,543	0,092	0,543	0,091	—	—
0,2	0,545	0,092	0,542	0,091	—	—
0,5	—	—	—	—	—	—
1	0,545	0,094	0,542	0,091	—	—
5	0,545	0,093	0,545	0,091	—	—
10	0,547	0,093	0,543	0,091	0,538	0,091
20	0,550	0,092	0,545	0,091	—	—
50	0,545	0,092	0,545	0,091	—	—
100	0,547	0,092	0,545	0,091	0,543	0,092
200	0,546	0,092	0,545	0,091	—	—
250	—	—	—	—	—	—
500	0,547	0,092	0,545	0,091	—	—
1000	0,549	0,093	0,547	0,092	0,543	0,092

Przeprowadzono też serię ekstrakcji miedzi ( $c=5$  ppm;  $pH=4,7$ ) w obecności innych metali mogących ulegać ekstrakcji 0,1% roztworem LIX 34 [7]. Pomiary absorbancji fazy organicznej wykazały (tab. 4), że kobalt, nikiel, żelazo (III) i ołów w stężeniach do 1000 ppm nie wpływają na wyniki oznaczania miedzi. Obecność cynku i kadmu w stężeniach mniejszych od 250 ppm również nie wpływa na wyniki oznaczania miedzi, natomiast nawet małe ilości rtęci (większe od 0,1 ppm) powodują wy-

rażne zwiększenie absorbancji fazy organicznej. Obecność nawet dużych stężeń anionów azotanowych, chlorkowych, siarczanowych, octanowych i fosforanowych w roztworze analizowanym nie wpływa na absorbancję kompleksu miedzi z LIX 34 (tab. 5).

Absorbancja kompleksu miedzi z LIX 34 utrzymuje stałą wartość w granicach  $pH$  4,5—8,0; jednakże w obecności jonów cynku, kadmu, niklu, kobaltu i ołowiu (ekstrahowanych z roztworów obojętnych lub amoniakalnych przez LIX 34) celowe jest prowadzenie ekstrakcji i oznaczania miedzi z roztworów wodnych w granicach  $pH$  4,5—5. Dlatego też proponuje się następujący przepis analityczny:

Roztwór badany, zawierający nie więcej niż 500  $\mu g$  miedzi (II), doprowadzić do  $pH$  3—6, przenieść do kolbki miarowej o pojemności 50  $cm^3$ . Dodać 10  $cm^3$  buforu octanowego o  $pH$  4,7, uzupełnić roztwór wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Następnie 50  $cm^3$  roztworu wodnego przenieść do rozdzielacza i dodać 10  $cm^3$  0,1% v/v roztworu LIX 34 w benzenie i wytrząsać obie fazy przez 5 min., po czym przesączyć fazę orga-

absorbancję fazy organicznej po ekstrakcji miedzi 0,1% roztworem w benzenie

Absorbancja							
cynk		kadm		ołów		rtęć (II)	
$\lambda=375$ nm	$\lambda=470$ nm	$\lambda=375$ nm	$\lambda=470$ nm	$\lambda=375$ nm	$\lambda=470$ nm	$\lambda=375$ nm	$\lambda=470$ nm
0,540	0,093	0,540	0,092	0,543	0,092	0,054	0,090
—	—	—	—	—	—	0,545	0,094
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,560	0,098
—	—	—	—	—	—	0,590	0,099
—	—	—	—	—	—	—	—
0,540	0,095	0,540	0,093	0,543	0,093	0,810	0,100
—	—	—	—	—	—	—	—
0,548	0,095	0,548	0,093	0,548	0,093	—	0,082
—	—	—	—	—	—	—	—
0,548	0,096	0,549	0,093	—	—	—	—
0,570	0,097	0,670	0,120	0,555	0,095	—	0,030
—	—	—	—	—	—	—	—

Stężenie miedzi (II) w fazie wodnej stałe: 5  $\mu g/cm^3$  w buforze octanowym o  $pH$  4,68. Odnośnik: 0,1% roztwór LIX 34 w benzenie.

niczną przez sączek z celulozy. Zmierzyć absorbancję roztworu przy 375 nm wobec 0,1% roztworu LIX 34 w benzenie jako odnośnika.

Proponowana metoda oznaczania miedzi odznacza się zadowalającą precyzją i większą selektywnością w porównaniu z metodą dwuetylo-dwutiokarbaminianową i metodą kuprizonową, jednakże jest od nich dwukrotnie mniej czuła. Czułość i selektywność proponowanej metody jest

Tab. 5. Wpływ stężenia niektórych anionów na absorbancję fazy organicznej ( $\lambda=375$  nm) po ekstrakcji miedzi 0,1% roztworem LIX 34

Stężenie anionu (ppm)	Absorbancja				
	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
0	0,543	0,542	0,542	0,542	0,543
50	0,543	0,545	0,545	0,543	0,543
200	—	0,546	0,545	0,541	0,544
500	0,548	0,547	0,544	—	0,544
2000	0,547	0,541	0,541	—	0,545
5000	—	—	—	—	0,545

Stężenie miedzi w fazie wodnej 5 ppm. Odnośnik 0,1% LIX 34 w benzenie.

zblizona do metody kuproinowej, która jednak wymaga użycia kosztownego odczynnika. Wydaje się, że proponowana metoda mogłaby znaleźć zastosowanie przy oznaczaniu miedzi w stali, w stopach i w innych materiałach.

Niniejsza praca była finansowana przez Instytut Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie — temat M.R.I.14.Ia.1.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Ashbrook A. W.: *Coord. Chem. Revs.* **6**, 285 (1975).
2. Wiśniewski M., Szymanowski J.: *Rudy, Metale* **23**, 130 (1978).
3. Przeszlakowski S.: *ibid.* **25**, 568 (1980).
4. Ritcey G. M., *Can. Min. Metallurg. Bull.* **66**, 75 (1973).
5. Kędzierska L.: *Badanie własności nowych ekstrahentów LIX 34 i Hostarex DK-16 (praca dyplomowa). Zakład Chemii Nieorganicznej AM w Lublinie, 1977.*
6. Melling J.: *Warren Spring Laboratory, Stavenage (Anglia), informacja prywatna 1978.*
7. Kordosky C. A., McKay K. D., Virning M. J.: *A New Generation Copper Extractant, Rept. General Mills Chemicals, presented at AIME Annual Meeting. Las Vegas 1976.*
8. Cerrai E., Ghersini G.: *Second SAC Conference. Nottingham 1968.*
9. Cerrai E., Ghersini G.: *Analyst* **94**, 599 (1969).
10. Cerrai E., Ghersini G.: *National Analytical Conference. Ljubljana 1972.*
11. Fritz J. S., Beuerman D. R., Richard J. J.: *Talanta* **18**, 1095 (1971).
12. Fritz J. S., Beuerman D. R.: *Anal. Chem.* **44**, 692 (1972).
13. Koppiker K. S., Maity N.: *Anal. Chim. Acta* **75**, 239 (1975).
14. Przeszlakowski S.: *Chem. Anal.* **22**, 877 (1977).
15. *Poradnik fizykochemiczny. Praca zbiorowa, WNT, Warszawa 1968.*
16. Burger K.: *Organic Reagents in Metal Analysis. Akademiai Kiado, Budapest 1973.*
17. Szczerbow P. P., Matwiejec M. A.: *Analiticeszkaja chimija kadmija. Nauka, Moskwa 1973, s. 98.*
18. Bilmann J. M., Janetos N. S., Chernin B.: *Anal. Chem.* **32**, 1342 (1960).

## РЕЗЮМЕ

Очищенный методом препаративной тонкослойной хроматографии LIX 34 анализируется качественно, количественно и спектрофотометрическими методами. Высказывается мнение, что активным соединением экстрагента является 8-(нонилбензоло)сульфанил-аминохиолин. Растворы LIX 34 в бензоле экстрагируют из аммиачных или слабокислых сред металлы: Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Hg, из которых цветные комплексы образует только медь ( $\lambda_{375 \text{ нм}} = 6,78 \cdot 10^3$ ), никель ( $\lambda_{380 \text{ нм}} = 7,35 \cdot 10^3$ ) и кобальт ( $\lambda_{380 \text{ нм}} = 5,25 \cdot 10^3$ ). Из водных растворов с  $pH < 5$  кроме меди экстрагируется только ртуть, которая мешает в определении меди. Обнаружено, что комплексное соединение  $\text{CuR}_2$  образуется в органической фазе. Закон Бера сохраняется для концентраций меди от 1 до 10 мкг/мл.

## SUMMARY

LIX 34 purified by preparative thin-layer chromatography was analysed qualitatively, quantitatively and by UV and IR spectroscopy. It is supposed that the active extracting agent is probably 8-(nonylobenzene) sulphonylaminoquinoline. Benzene solutions of purified or unpurified LIX 34 extract several metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Hg) from weakly acidic or ammoniacal aqueous solutions but colour complexes are formed with copper ( $\lambda_{375 \text{ nm}} = 6.78 \cdot 10^3$ ), nickel ( $\lambda_{380 \text{ nm}} = 7.35 \cdot 10^3$ ), and cobalt ( $\lambda_{380 \text{ nm}} = 5.25 \cdot 10^3$ ) only. At  $pH$  values of aqueous phase  $< 5$  besides copper only Hg (II) is extracted which interferes in copper determination. It was found that  $\text{CuR}_2$  complex is formed in the organic phase. The Beer's law is obeyed in the concentration range of copper from 1 to 10 ppm.

