

УДК 543.063

## ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ИЗ КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЕГКОПЛАВКИМ ЭКСТРАГЕНТОМ

© 2017 г. С. В. Темерев<sup>1</sup>, Б. И. Петров, Ю. П. Савакова

Алтайский государственный университет, химический факультет  
656049 Россия, Барнаул, просп. Ленина, 61

<sup>1</sup>E-mail: temerev@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2016 г.

После доработки 27.02.2017 г.

Изучена возможность аналитического применения легкоплавкого экстрагента ацетилсалицилата антипириния для экстракции ряда ионов из кислых водных растворов. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии исследовано распределение ионов Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn между водным раствором и органическим экстрагентом. Рассчитана эффективность извлечения ионов элементов из кислых растворов легкоплавким расплавом ацетилсалицилата антипириния. Показано, что однократная экстракция расплавом обеспечивает эффективное извлечение Fe, Mo, Sn, Ti из водной фазы анализируемого раствора в расплав. Введение в анализируемый кислый водный раствор хлорид-ионов существенно повышает эффективность группового концентрирования ионов по ионообменному механизму.

**Ключевые слова:** антипирин, ацетилсалициловая кислота, легкоплавкий расплав, хлоридные растворы, эффективность концентрирования.

DOI:

Ионными жидкостями считают расплавы органических солей в жидком агрегатном состоянии при температурах ниже 100 °С [1]. Сочетание инструментальных методов с применением ионных жидкостей (ИЖ) – производных имидазолия (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия), фосфония (тетрахлоралюминат тетрадецилфосфония) и N-алкилпиридиния дает новые возможности для анализа. Препаративный синтез ИЖ – дорогостоящая процедура. Кроме того, применение ИЖ в анализе сдерживается неопределенностью роли воды в ионных ассоциатах. В качестве катионной части ионных ассоциатов с органическими кислотами перспективен антипирин (**Ant**) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5 – лекарственный препарат, твердое порошкообразное вещество с температурой плавления 113 °С и молярной массой 188.23 г/моль, представляющее собой однокислотное основание с  $K_b = 3.16 \times 10^{-13}$  [2]. Антипирин перспективен в качестве протонированного ониевого катиона антипириния, ассоциированно с анионом-партнером органической кислоты [3] в результате протолитического взаимодействия [4]. Ацетилсалициловая кислота (**AcSalH**) – популярный лекарственный препарат, твердое вещество с температурой плавления 141–144 °С и молярной массой 180.2 г/моль.

Ранее [5, 6] экспериментально изучены физико-химические и оптические свойства легкоплавкого расплава ацетилсалицилата антипириния ( $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{пл} = 85 \text{ °С}$ ). Методом введено–найденно на модельных кислых хлоридных растворах показана эффективность извлечения ртути(II) ацетилсалицилатом антипириния  $[\text{AntH}^+][\text{AcSal}^-]$ . Значения  $R = 99.8 \pm 0.1\%$  и  $D = (9.6 \pm 0.4) \times 10^3$  свидетельствуют о количественном извлечении ртути(II) после однократной экстракции.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности аналитического применения легкоплавкого расплава  $[\text{AntH}^+][\text{AcSal}^-]$  для группового концентрирования ионов из кислых растворов с определением в минерализованном концентрате элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельных систем в пластиковые градуированные пробирки емк. 50.0 мл вводили 1.0 г расплава ацетилсалицилата антипириния ( $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{пл} = 85 \text{ °С}$ ,  $V = 0.83 \text{ мл}$ ) и 10.00 мл модельного раствора, приготовленного из стандартного раствора производства Perkin Elmer с погрешностью аттестованного значения не более 2%. Использовали

ICP Standard 1000 мг/л Merck – раствор 17 элементов (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn) в 0.1 М HNO<sub>3</sub> (ос.ч., extrapure 100443 Merck) с концентрацией каждого элемента 1000 мкг/мл. Затем пробирки подогревали до 90 °С, встряхивали (5 мин) и центрифугировали, после осаждения концентрата отделяли водную фазу (ВФ) от органической (ОФ). ВФ анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Optima 7300 DV фирмы PerkinElmer) без пробоподготовки. Органическую фазу готовили к анализу методом микроволнового разложения: 1.0 г ОФ помещали во фторопластовый сосуд-автоклав микроволновой печи объемом 75 мл и добавляли 10 мл HNO<sub>3</sub> (ос.ч., extrapure 100443 Merck) (1: 1), приготовленного на деионированной воде. Автоклавы помещали в микроволновую печь MARSXpress с максимальной выходной мощностью излучения 1600 Вт и фиксированной частотой излучения 2450 МГц для микроволнового разложения типа HP-500 Plus, соблюдая все меры предосторожности в соответствии с руководством по эксплуатации, и устанавливали параметры программы разложения ОФ. Применяли следующий режим нагрева:

1 стадия – подъем температуры до 200 °С в течение 8 мин, выдерживание в течение 10 мин при 200 °С;

2 стадия – подъем температуры до 250 °С в течение 4 мин, выдерживание в течение 10 мин при 250 °С, затем охлаждение до 45 °С.

Охлажденные автоклавы осторожно встряхивали для перемешивания содержимого и приоткрывали крышку для уравнивания давления. Разложенная проба представляла собой бесцветный или желтоватый прозрачный раствор без частиц на дне и на стенках фторопластового вкладыша. Затем охлажденный до комнатной температуры раствор фильтровали через фильтр “синяя лента” в мерную пробирку емк. 10 мл, обмывали стенки автоклава небольшими порциями деионированной воды, доводили объем до 10 мл и тщательно перемешивали. Контрольные пробы готовили параллельно с серией анализируемых образцов, выполняя все указанные выше операции без введения в ВФ ионов элементов. Кислотный минерализат ОФ анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра Optima 7300 DV фирмы Perkin Elmer.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ацетилсалицилат антипирина плавится при 84–85 °С, образуя расплав с плотностью 1.20 г/см<sup>3</sup> (рис. 1), количественно извлекает ртуть(II) из водных растворов [5, 6] и отличается большей гидрофобностью в сравнении с гидрофильными нафталинсульфонатом антипирина [7] и сульфосалицилатом диантипирина [8]. Нижняя органическая фаза систем с сульфокислотами после расслаивания содержит 25–30% воды. Значение рН насыщенного водного

раствора ацетилсалицилата антипирина составляет 2.70–3.20 [5] и увеличивается при изменении мольного соотношения Ant: HAcSal от 1 до 6. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора ацетилсалицилата антипирина изменяется в пределах 120–420 мСм/м, что соответствует 0.01 М раствору KCl [9] и близка к удельной электропроводности ионной жидкости [BMIm][PF<sub>6</sub>] – гексафторфосфату 1-бутил-3-метилимидазолия [10].

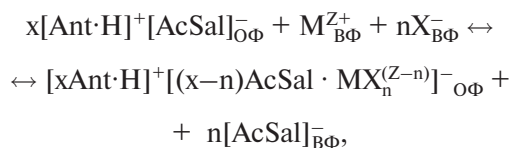
Антипирин – однокислотное слабое основание ( $K_b = 3.16 \times 10^{-13}$ ), при сплавлении с ацетилсалициловой кислотой ( $K_a = 2.72 \times 10^{-5}$  [9]) образует эффективный экстрагент [AntH<sup>+</sup>][AcSal<sup>-</sup>] с большой молекулярной массой и меньшей гидрофильностью по сравнению с антипирином, что увеличивает экстракционную способность расплава в отношении ионных форм из водного кислого раствора.

Следует отметить, что предпочтительнее использовать стехиометрический расплав реагентов. При взятии навесок на технических весах погрешности минимальны вследствие близости молярных масс реагентов. Депрессия температуры плавления расплава ацетилсалицилата антипирина при молярном соотношении Ant ( $t_{пл} = 113$  °С): HAcSal ( $t_{пл} = 141–144$  °С) = 1: 1 составила более 40 °С от величины аддитивности. Весьма значительная величина депрессии температуры плавления свидетельствует о прочности связи в ионном ассоциате (рис. 1).

Экспериментально определены температура плавления и плотность расплава:  $t_{пл} = 85$  °С,  $\rho = 1.2$  г/см<sup>3</sup>. При температуре плавления оценена растворимость в воде (1 г/100 мл) и в 0.1 М HCl (1.6 г/100 мл).

Из представленных фрагментов ИК-спектров (рис. 2) следует, что в спектре ацетилсалицилата антипирина происходит перераспределение интенсивности симметричных и асимметричных валентных колебаний карбонильных групп (C=O) с полосой поглощения при 1750–1660 см<sup>-1</sup>. Этот факт хорошо согласуется с характером антипиринового цикла и является следствием сильного сдвига электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы. В ИК-спектре в области поглощения валентных колебаний гидроксигруппы 3200–2500 см<sup>-1</sup> продукта взаимодействия (рис. 2, справа) появляются малоинтенсивные полосы.

Таким образом, ацетилсалицилат антипирина проявляет типичные свойства ионообменного экстрагента. В кислой среде он присоединяет протон к атому кислорода карбонильной группы, превращаясь в ониевый катион, в свою очередь, способный ассоциировать ацидокомплексы элементов MX<sub>n</sub><sup>(Z-n)</sup>:



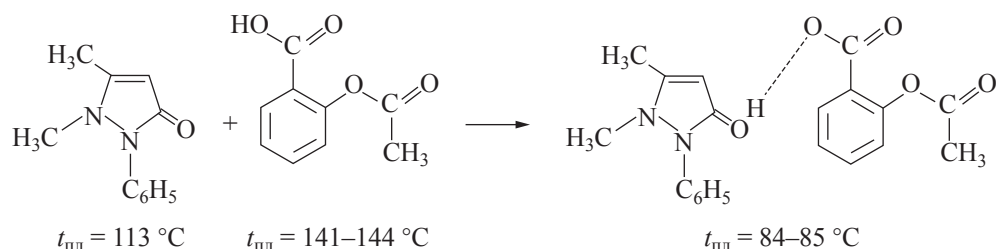


Рис. 1. Схема протолитического взаимодействия антипиринина с ацетилсалициловой кислотой.

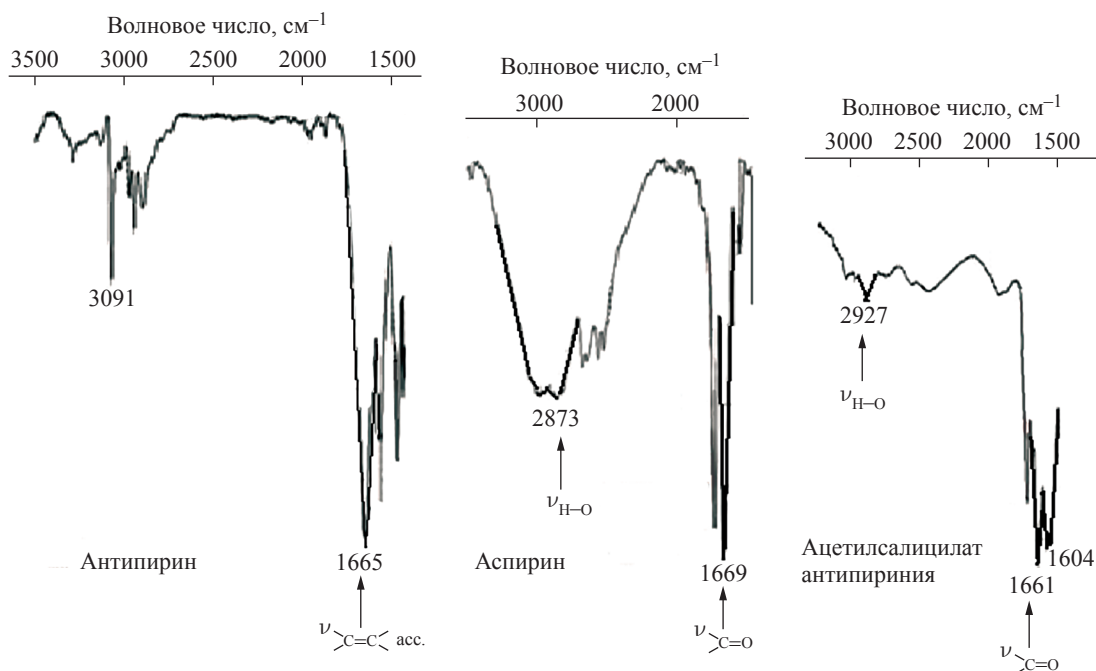


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исходных веществ и ацетилсалицилата антипириния [6].

где  $X^-$  – однозарядный хлорид-ион. Схема ионного обмена не противоречит данным [3].

В табл. 1 представлены результаты однократной экстракции из азотнокислого (0.1 М  $HNO_3$ ) модельного раствора ICPStandard (1000 мкг/мл) Мерск, полученного методом введения – найдено. Как видно, происходит групповое извлечение  $Ti(IV)$ ,  $MoO_3^{3+}$ ,  $Sn(IV)$ ,  $Fe(III)$  как жестких по Пирсону катионов. Полнота извлечения остальных ионов составляет  $VO_2^{2+}$ ,  $Pb(II)$ ,  $Sb(V)$  – 60%;  $Cd(II)$ ,  $Co(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$   $\approx$  50%;  $As(V)$ ,  $Mn(II)$   $\approx$  40%.

Число извлекаемых элементов можно увеличить путем варьирования состава анионного фона, причем предпочтительнее вводить однозарядные хлорид-ионы. В качестве хлоридного фона использовали 2.0 М раствор  $NaCl$ , разбавляли 3 мл 0.1 М  $HNO_3$  + 2 мл ICPStandard 1000мкг/мл Мерск равным объемом 2.0 М раствора  $NaCl$ .

После перемешивания добавляли 1 г расплава ацетилсалицилата антипириния и экстрагировали ионы как описано выше. Результаты анализа ВФ и минерализатов ОФ методом атомно-эмиссионной спектрометрии представлены в табл. 2. Как видно, эффективность однократной экстракции из кислого хлоридного раствора увеличивается на 16% и более. Учитывая плотность, низкую растворимость и температуру плавления расплава, количество экстракций можно увеличить и тем самым добиться количественного группового извлечения ионов из хлоридного раствора. Вместо кислотного озоления концентрата ионов можно использовать реэкстракцию из ОФ концентрата, как ранее описано в работе [6] при определении ртути атомно-абсорбционным методом. Расплав ацетилсалицилата антипириния перспективен для целей группового экстрагирования ионных форм элементов из кислых водных растворов.

**Таблица 1.** Распределение ионов элементов между 10.00 мл водного раствора 0.1 М азотной кислоты и расплавом ацетилсалицилата антипириния с молярным соотношением реагентов в расплаве 1: 1 ( $V_{\text{ВФ}}: V_{\text{ОФ}} = 12.00, 90^\circ\text{C}, n = 3, P = 0.95$ )

Элемент	Найдено в ВФ		Найдено в ОФ		$D$	$R, \%$
	$c, \text{мкг/мл}$	$\bar{c} \pm \Delta c, \text{мкг}$	$c, \text{мкг/мл}$	$\bar{c} \pm \Delta c, \text{мкг}$		
Ti	< 0.001	< 0.01	9.86	$99 \pm 2$	> 9000	> 99
	< 0.001		9.91			
	< 0.001		9.97			
Mo	< 0.001	< 0.01	9.87	$99 \pm 2$	> 9000	> 99
	< 0.001		9.91			
	< 0.001		9.84			
Sn	0.11	$1.0 \pm 0.2$	8.97	$90 \pm 2$	$1050 \pm 20$	$90 \pm 2$
	0.10		9.01			
	0.10		9.06			
Fe	0.20	$2.0 \pm 0.3$	7.21	$72 \pm 1$	$432 \pm 5$	$72 \pm 3$
	0.20		7.19			
	0.20		7.14			

**Таблица 2.** Распределение ионов элементов между 10.00 мл водного раствора 0.1 М азотной кислоты и расплавом ацетилсалицилата антипириния с молярным соотношением реагентов в расплаве 1: 1 ( $V_{\text{ВФ}}: V_{\text{ОФ}} = 12.00, 90^\circ\text{C}, n = 3, P = 0.95$ )

Элемент	Найдено в ВФ		Найдено в ОФ		$D$	$R, \%$
	$c, \text{мкг/мл}$	$\bar{c} \pm \Delta c, \text{мкг}$	$c, \text{мкг/мл}$	$\bar{c} \pm \Delta c, \text{мкг}$		
Ti	< 0.001	< 0.01	10	$100 \pm 2$	> 9000	> 99
	< 0.001		10			
	< 0.001		9.9			
Mo	< 0.001	< 0.01	9.9	$100 \pm 2$	> 9000	> 99
	< 0.001		9.9			
	< 0.001		10			
Sn	< 0.001	< 0.01	8.97	$100 \pm 2$	> 9000	> 99
	< 0.001		9.01			
	< 0.001		9.06			
Fe	0.11	$1.1 \pm 0.2$	8.5	$86 \pm 1$	$940 \pm 20$	$86 \pm 3$
	0.11		8.6			
	0.11		8.6			
V	0.38	$3.8 \pm 0.5$	7.6	$76 \pm 1$	$240 \pm 3$	$76 \pm 1$
	0.38		7.6			
	0.38		7.7			
Cr	0.13	$1.3 \pm 0.1$	8.2	$83 \pm 1$	$770 \pm 10$	$83 \pm 3$
	0.13		8.3			
	0.13		8.3			
Pb	0.17	$1.7 \pm 0.2$	8.0	$80 \pm 1$	$392 \pm 5$	$80 \pm 2$
	0.17		8.1			
	0.17		8.0			
Cd	0.18	$1.8 \pm 0.2$	8.0	$80 \pm 2$	$537 \pm 9$	$80 \pm 2$
	0.18		8.1			
	0.18		8.0			

Таблица 2 (окончание)

Элемент	Найдено в ВФ		Найдено в ОФ		D	R, %
	c, мкг/мл	$\bar{c} \pm \Delta c$ , мкг	c, мкг/мл	$\bar{c} \pm \Delta c$ , мкг		
Co	0.19	$1.8 \pm 0.4$	8.0	$80 \pm 2$	$535 \pm 9$	$80 \pm 2$
	0.18		8.0			
	0.18		7.9			
Sb	0.23	$2.3 \pm 0.6$	7.7	$77 \pm 2$	$402 \pm 10$	$77 \pm 2$
	0.23		7.6			
	0.23		7.7			
Mn	0.28	$2.7 \pm 0.4$	7.0	$71 \pm 1$	$265 \pm 5$	$71 \pm 1$
	0.26		7.1			
	0.27		7.1			
Ni	0.30	$3.0 \pm 0.5$	6.6	$66 \pm 1$	$257 \pm 4$	$66 \pm 1$
	0.31		6.6			
	0.31		6.6			
As	0.43	$4.2 \pm 1.0$	5.0	$50 \pm 1$	$144 \pm 3$	$50 \pm 1$
	0.42		5.1			
	0.42		5.0			
Cu	0.45	$4.4 \pm 0.4$	5.0	$50 \pm 0.5$	$137 \pm 2$	$50 \pm 1$
	0.44		5.0			
	0.44		5.1			
Zn	0.51	$5.1 \pm 0.5$	3.7	$37 \pm 0.4$	$87 \pm 1$	$37 \pm 1$
	0.52		3.7			
	0.51		3.6			
Al	0.70	$7 \pm 1$	2.5	$26 \pm 0.3$	$44 \pm 1$	$26 \pm 1$
	0.71		2.6			
	0.71		2.6			
Mg	0.34	$3.3 \pm 0.5$	6.2	$62 \pm 1$	$226 \pm 4$	$62 \pm 1$
	0.33		6.3			
	0.32		6.1			

\* \* \*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Способом введено–найдено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подтверждена эффективность применения легкоплавкого расплава ацетилсалицилата антипириния ( $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 85^\circ\text{C}$ ) для группового концентрирования ионов элементов из хлоридных растворов. Эффективность группового извлечения жестких по Пирсону катионов Ti(IV),  $\text{MoO}_3^{3+}$ , Sn(IV), Fe(III) из кислых хлоридных растворов согласуется со свойствами антипириния как кислородсодержащего реагента и основана на механизме ионного обмена с расплавом – ионным ассоциатом протонированного ониевого катиона антипириния с анионом-партнером ацетилсалициловой кислоты.

Авторы выражают благодарность начальнику химико-токсикологического отдела ФГБУ “Центральной научно-производственной ветеринарной радиологической лаборатории” Матвеевой Галине Валерьевне за содействие в выполнении экспериментальных исследований.

1. Золотов Ю. А. Ионные жидкости. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 5. С. 451.
2. Джейкобс Т. / Гетероциклические соединения / Под ред. Эльдерфильда Р. М.: Иностранная литература, 1961. Т. 5. С. 42.
3. Дегтев М. И. Физико-химические свойства антипириния и его производных / Под ред. Дегтева М. И., Аликиной Е. Н. Пермь: Пермский гос. ун-т, 2009. 174 с.
4. Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 6. С. 563.
5. Шпенглер А. А., Темерев С. В. Распределение ртути(II) в системе вода–антипирин–ацетилсалициловая кислота // Изв. АлтГУ. 2011. Т. 71. № 3/2. С. 174.

6. Шишлова Е. А., Темерев С. В. Извлечение ртути(II) ацетилсалицилатом антипириния из хлоридных растворов // Изв. АлтГУ. 2013. Т. 79. № 3/2. С. 227.
7. 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 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 21.
8. Темерев С. В. Определение ртути в водных экосистемах. // Журн.аналит.химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 322.
9. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир, 1980. С. 45.
10. Мугинова С. В., Галимова А. З., Поляков Е. А., Шеховцева Т. Н. Ионные жидкости в ферментативном катализе и биохимических методах анализа: возможности и перспективы // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 4. С. 341.