

*О.Б. Логинова, С.В. Темерев*

### **Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов\***

*O.B. Loginova, S.V. Temerev*

### **Using a New Bottom System with a Pyrazolone Derivatives for Extraction and Determination of $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Zn}^{2+}$ Ions from Water Solutions**

Рассмотрены особенности подготовки образцов к анализу сложных природных объектов, основанные на экстракционном извлечении микроэлементов в органическую фазу расслаивающейся системы с производным пиразолона. Показана принципиальная возможность извлечения ионов металлов из сложных природных объектов с определением содержания металлов.

**Ключевые слова:** расслаивающаяся система, органическая фаза, тяжелые металлы, экстракция.

The features to prepare samples for analysis of completely natural objects based on the trace-elements extraction into their organic phase of bottom system with a pyrazolone derivatives has discussed in that research. It is principally possible to extract heavy metals from completely natural objects in order to detect metals content by instrumental methods.

**Key words:** bottom system, organic phase, heavy metals, the extraction.

Среди разнообразия расслаивающихся систем предпочтение отдается системам без органического растворителя. К ним относятся системы, содержащие воду, производное пиразолона и твердую органическую кислоту. Пример такой системы: вода – антипирин – сульфосалициловая кислота – роданид калия и вода – тиопирин – салициловая кислота.

После растворения твердых реагентов – антипирин и органической кислоты в объекте анализа – водном растворе, содержащем микроколичества меди, свинца, кадмия и цинка, происходит кислотно-основное взаимодействие между протонированным антипирин и анионами органической кислоты [1]. Извлечение анализита осуществляется вследствие образования сложного комплекса металла с ионной по природе и органической по составу, более плотной (около  $1,7 \text{ г/см}^3$ ), чем вода, жидкостью [2]. Область составов двухфазного жидкостного расслаивания (темное поле на рисунке 1) составила при  $25^\circ\text{C}$  около 10% от общей площади треугольника составов.

Система вода – антипирин – сульфосалициловая кислота – роданид калия пригодна для группового концентрирования тяжелых металлов. Данный экстракт образует устойчивые ацидокомплексы с катионами цинка, кадмия, свинца и меди (табл. 1) [2; 3].

Для оценки эффективности извлечения тяжелых металлов (ТМ) в органическую фазу (ОФ) системы с антипирин применяли атомно-абсорбционную спектрометрию в пламенном варианте (ААС П). Методом «введено-найдено» определили, что степень извлечения ТМ в органическую фазу составила в среднем около 80% (табл. 1).

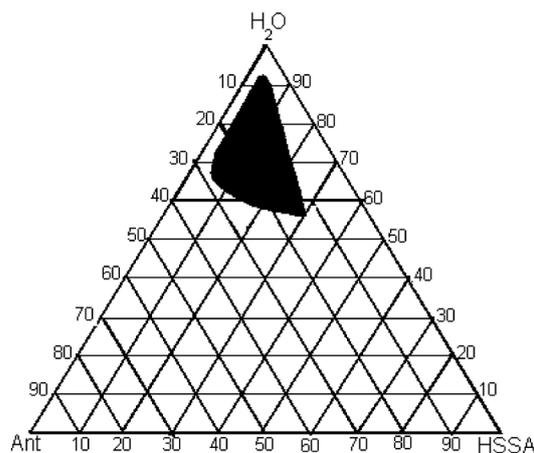


Рис. 1. Область расслаивания тройной системы – вода – антипирин – сульфосалициловая кислота

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-98001-р-Сибирь-а №01201169015)..

Оценка эффективности экстракции ТМ из модельных систем  
вода – антипирин – сульфосалициловая кислота – роданид калия методом ААС П

Элемент	Введено в систему, мкг	Найдено в ВФ, мкг	Степень извлечения в ОФ R, %	Коэффициент распределения D
Cu	0,42	0,07 ± 0,01	84 ± 3	17,1 ± 0,1
Cd	0,25	0,06 ± 0,01	76 ± 4	10,3 ± 0,1
Pb	0,50	0,12 ± 0,01	76 ± 2	10,3 ± 0,1
Zn	0,25	0,07 ± 0,01	74 ± 4	9,3 ± 0,1

$V_{\text{органической фазы}} = 4 \text{ мл}$

$V_{\text{общий}} = 13 \text{ мл}$

$V_{\text{воды}} = 10 \text{ мл}$

В качестве независимого электрохимического метода регистрации аналитического сигнала (АС) в виде предельного диффузионного тока пика использовали вольтамперометрию. ОФ наносили на торец графитового рабочего электрода. Такой пленочный электрод помещали в трехэлектродную ячейку с 0,1 KSCN в качестве фонового раствора. Далее без задержки подавали потенциал накопления -1,40 В [2; 3]. Затем в режиме анодной развертки регистрировали вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме регистрации со скоростью анодной развертки потенциала 150 мВ/с. Амплитуда развертки – от -1,0 до +1,0 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Такие условия оптимальны для регистрации вольтамперограмм цинка, меди и железа (рис. 2а). Пики свинца и кадмия оптимально регистрировать в более узком диапазоне развертки потенциала – от -0,7 до -0,2 В при меньшей ее скорости – 50 мВ/с (рис. 2б).

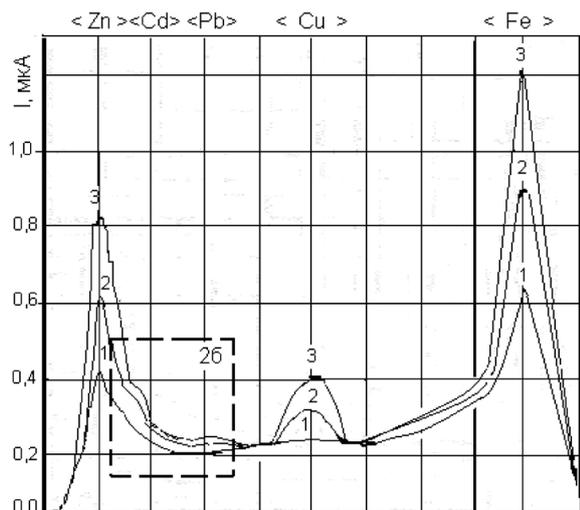


Рис. 2а. Вольтамперограмма концентрата Zn, Cd, Pb, Cu и Fe стандартных растворов ГСО: 1 – Фон (5 мкл ОФ); 2 – Фон + Zn – 15 нг, Cd – 0,03 нг, Pb – 0,3 мкг, Cu – 0,12 мкг, Fe – 0,75 мкг; 3 – Фон + Zn – 30 нг, Cd – 0,09 нг, Pb – 0,6 мкг, Cu – 0,24 мкг, Fe – 1,5 мкг

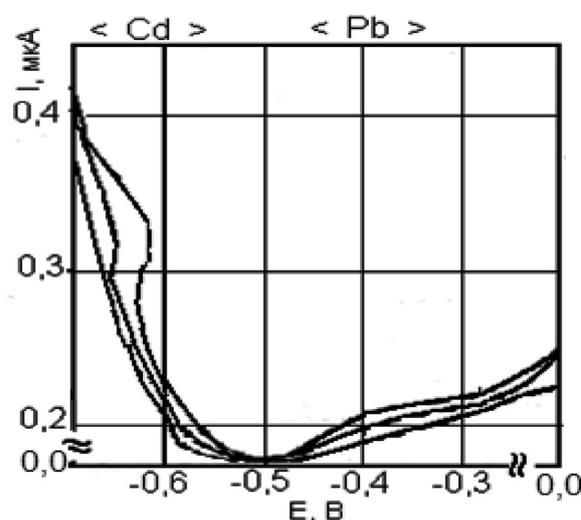
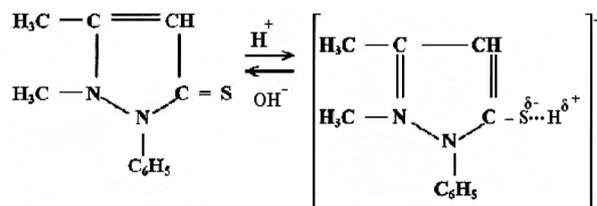


Рис. 2б. Вольтамперограмма концентрата Cd и Pb стандартных растворов ГСО: 1 – Фон (5 мкл ОФ); 2 – Фон + Cd – 0,03 нг, Pb – 0,3 мкг; 3 – Фон + Cd – 0,09 нг, Pb – 0,6 мкг

Заменой жесткого атома кислорода в молекуле антипирина более мягким и легко поляризуемым атомом серы [4] получен аналитический реагент на халькофильные элементы – тиопирин (ТП). ТП также вызывает расслаивание водных растворов органических кислот, в кислых средах ТП протонируется, образуя катионную форму:



Реагент (R) в кислых средах протонируется и в протонированной форме (R-H<sup>+</sup>) взаимодействует с катионами извлекаемых металлов, координационно связанными отрицательными лигандами (X<sup>-</sup>), экстрагируя катионы металлов M<sup>m+</sup> в виде ионного ассоциата в органическую фазу системы после расслаивания.

Тиопирин, так же как и антипирин, сочетает ярко выраженные свойства ароматических соединений и алифатических аминов. Это объясняется наличием в гетероцикле секстета  $\pi$ -электронов, так как в молекуле антипирина неподеленные  $\pi$ -электроны атомов азота включаются в общую  $\pi$ -электронную систему цикла. Вследствие этого атомы азота теряют свои электронно-донорные свойства, а атом серы получает значительный отрицательный заряд. Тиопирин и антипирин способны давать два типа соединений: координационные соединения  $M(R)_nX_z$  (комплексы внедрения) и ионные ассоциаты  $(R-H)_{m-z}^+ [M^{m+}X_z]^{(m-z)-}$  [1; 4].

Для реализации метода «введено-найдено» применяли электротермическую атомизацию. Методом ААС с электротермической атомизацией жидких проб в графитовой кювете определили, что степень извлечения металлов в ОФ системы вода – тиопирин – салициловая кислота составляет около 90% (табл. 2). Параллельно вольтамперометрически с помощью компьютерного анализатора Экотест ВА произвели анализ ОФ. Органическую фазу использовали для модификации стеклоуглеродного электрода. На сухую поверхность электрода наносили ОФ и помещали в ячейку с 0,1М HCl в качестве фонового раствора. Затем проводили электросорбционное концентрирование ТМ.

Таблица 2

Оценка эффективности экстракции ТМ из модельных систем вода – тиопирин – салициловая кислота методом ААС с электротермической атомизацией

Элемент	Введено в систему, мкг	Найдено в ОФ, мкг	Степень извлечения в ОФ R, %	Коэффициент распределения D
Cu	0,500	0,47±0,02	94 ± 4	283 ± 4
Cd	0,025	0,021±0,001	84 ± 4	251 ± 4
Pb	0,500	0,49±0,01	98 ± 2	296 ± 1
Zn	0,070	0,061±0,003	87 ± 4	268 ± 4

$V_{\text{органической фазы}} = 0,2 \text{ мл}$

$V_{\text{общий}} = 10,2 \text{ мл}$

$V_{\text{воды}} = 10 \text{ мл}$

**Итоги**

Разработаны новые перспективные способы пробоподготовки образцов для анализа микроэлементов в природных объектах. О перспективности предложенных способов свидетельствует возможность регистрации аналитических сигналов микроэлементов в концентратах расслаивающихся систем вода – производное пиразолона – твердая органическая кислота как электрохимическими (рис. 2а, 2б, 3), так и оптическими методами (табл. 1, 2).

Вольтамперометрические исследования органической компоненты расслаивающихся систем с производными пиразолона показали, что потенциалы окисления металлов в ОФ практически совпадают с потенциалами окисления этих металлов в водных растворах на ртутно-пленочном электроде (рекомендуемая ГОСТ Р методика) [5]. Пики тока (ОФ системы с антипирином) цинка наблюдались при (-0,80) В, свинца – (-0,61) В, кадмия – (-0,39) В, меди – (0,00) В и железа – (0,79) В (рис. 2). Эффективность извлечения становится достаточной для регистрации предельных диффузионных токов окисления цинка, меди и железа при квадратно-волновом режиме регистрации, скорости развертки, равной 150 мВ/с, и амплитуде развертки от -1,0 до 1,0 В (рис. 2а).

АС свинца и кадмия оптимально регистрировать при амплитуде развертки потенциала -0,7 – -0,2 В и скорости развертки 50 мВ/с (рис. 2б). Из рисунков 2а и 2б видно, что высота пиков диффузионного тока

пропорциональна концентрации вводимых микро-добавок элементов.

Исследуя систему с тиопирином, установили, что пики окисления цинка наблюдались при (-0,80) В, кадмия – (-0,50) В, свинца – (-0,35) В и меди – (-0,05) В (рис. 3).

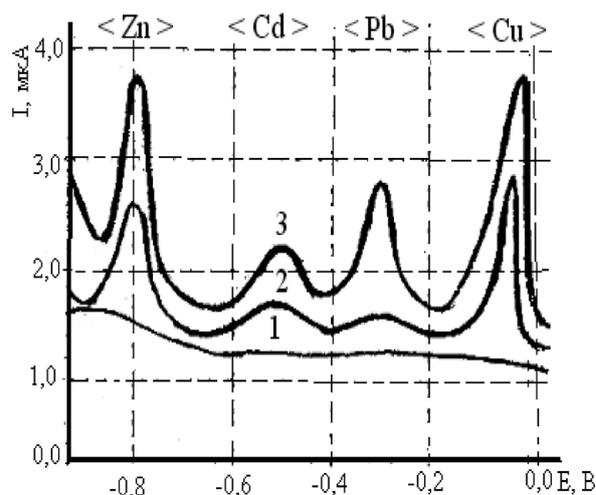


Рис. 3. Вольтамперограмма модельной системы вода – тиопирин – салициловая кислота с добавками цинка, кадмия, свинца и меди: 1 – Фон (5 мкл ОФ); 2 – Фон + Zn – 0,05 мкг, Cd – 0,01 мкг, Pb – 0,20 мкг, Cu – 0,25 мкг; 3 – Фон + Zn – 0,1 мкг, Cd – 0,02 мкг, Pb – 0,6 мкг, Cu – 0,50 мкг

Таким образом, замена нуклеофильного заместителя у производного увеличивает степень извлечения в среднем на 10–15%, а коэффициент распределения – в 10 раз, позволяет исключить четвертый компонент (тиоцианат) из расслаивающейся системы за счет координации ионов металлов с тиопирином. При оптимизации условий приготовления концентратов микроэлементов достигается количественное извлечение металлов. Разработанные способы извлечения микроэлементов дают возможность реализовать унифицированные методики извлечения металлов из поверхностных вод. Органическую фазу отдельно

можно использовать для экологичного извлечения исследуемых металлов из твердых образцов природных экосистем: речных взвесей, донных осадков, почв и биологических образцов.

Система вода – антипирин – сульфосалициловая кислота – роданид калия апробирована на реальных образцах снежного покрова. Полученные результаты показали принципиальную возможность извлечения Zn, Pb, Cd, Cu и Fe из твердых частиц снежной массы в органическую фазу системы с антипирином на стадии пробоподготовки аналитических образцов.

### Библиографический список

1. Петров Б.И. Экстракционные системы различных типов с антипиринами, диантипириметанами и их использование в аналитической химии : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1987.
2. А.С. №2383014. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах / С.В. Темерев, О.Б. Логинова. – Приор. 29.09.2008 ; бюл. №6, 2010.
3. А.С. №2382355. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов / С.В. Темерев, О.Б. Логинова. – Приор. 07.10.2008 ; бюл. №5, 2010.
4. 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.
5. Темерев С.В., Логинова О.Б. Новые возможности экстракционной вольтамперометрии микроэлементов // Известия АлтГУ. – 2007. – Т. 56, №3.