

*О.Б. Логинова, С.В. Темерев*

**Особенности извлечения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов производными пиразолона с последующим определением инструментальными методами\***

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

**Features of Copper, Lead, Cadmium and Zinc Ion Extraction from Aqueous Solutions by Pyrazolone Derivatives with the Subsequent Determination by Instrumental Methods**

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 инструментальными методами.

**Ключевые слова:** расслаивающиеся системы, органическая фаза, антипирин, тиопирин, тяжелые металлы, экстракционная вольтамперометрия, степень извлечения.

**Введение.** Ранее показана эффективность извлечения ртути из компонентов экосистем [1] с использованием системы без органического растворителя «вода – антипирин – сульфосалициловая кислота». Концентрирование ртути из природных вод *in situ* в органическую фазу такой расслаивающейся системы происходило в результате химического взаимодействия между слабым основанием и органической кислотой. Антипирин, диантипирилметан как аналитические фотометрические реагенты впервые исследовали в отношении ртути на кафедре аналитической химии МГУ еще во второй половине 60-х гг. прошлого века [2]. Электрохимические свойства антипирина и его производных исследованы недостаточно. Возможности системы «вода – антипирин – сульфосалициловая кислота» для извлечения и определения меди, свинца, кадмия и цинка не исследованы.

Цель работы – исследовать аналитические возможности и особенности водных расслаивающихся систем с пиразолонами в отношении нормируемых токсикантов природных вод: меди, свинца, кадмия и цинка, традиционно определяемых в водах вольтамперометрически.

**Трехкомпонентные расслаивающиеся системы.** Среди разнообразия расслаивающихся систем предпочтение отдается системам без органического раство-

The research considers features of preparing samples for analysis of complete natural objects based on the trace-elements extraction in organic phase of bottom system with pyrazolone derivatives. The principal possibility to extract heavy metals from completely natural objects for determination of metals content by instrumental methods was demonstrated.

**Key words:** bottom systems, organic phase, antipyrine, thiopyrine, heavy metals, extractational voltammetry, degree of extraction.

рителя. К ним относятся системы, содержащие воду, производное пиразолона и твердую органическую кислоту. После растворения твердых реагентов – антипирина и органической кислоты в объекте анализа: водном растворе, содержащем микроколичества ртути, происходило кислотно-основное взаимодействие между протонированным антипиринном (диантипирилметаном) и анионами органической кислоты [3]. Формирующаяся в нижней части системы органическая фаза желтого цвета состояла из гидрато-сольватного ионного ассоциата. Извлечение аналита происходило вследствие образования сложного комплекса металла с ионной по природе и органической по составу более плотной (около 1,7 г/см<sup>3</sup>), чем вода, жидкостью [4]. Область составов двухфазного жидкостного расслаивания (темное поле на рис. 1) составила при 25 °С незначительную область, около 10% от общей площади треугольника составов.

После жидкофазного расслаивания на нижнюю органическую и верхнюю водную фазы органическую использовали для получения аналитического сигнала двумя методами: электрохимическим и оптическим. Для оценки реакционной способности органической фазы расслаивающейся системы использовали принцип жесткости (мягкости) кислот (оснований) Пирсона, введенный в практику органических реагентов в 1960-х гг. [5].

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (региональный инициативный проект №11-03-98001-Р\_Сибирь а «Применение новых экологически безопасных методик извлечения, концентрирования и определения веществ в химическом мониторинге экосистем Алтайского края».

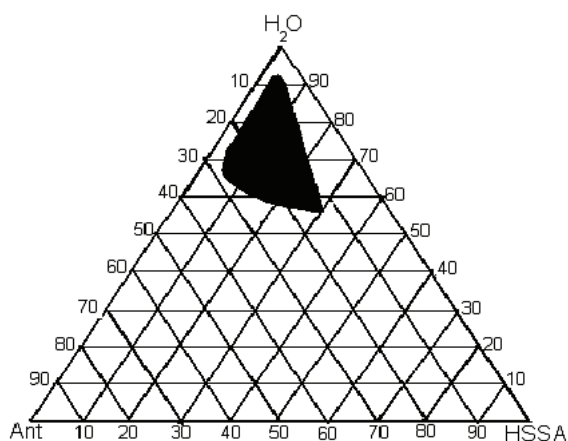
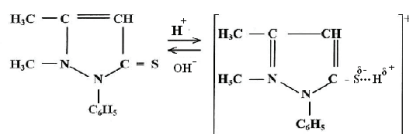


Рис. 1. Область расслаивания тройной системы «вода – антипирин – сульфокислота» (~10 % от общей площади треугольника)

Заменой жесткого атома кислорода в молекуле антипирина более мягким и легко поляризуемым атомом серы [6] получен аналитический реагент на халькофильные элементы – тиопирин. Тиопирин также вызывает расслаивание водных растворов органических кислот, в кислых средах он протонируется, образуя катионную форму:



Реагент (R) в кислых средах протонируется и в протонированной форме ( $R-H^+$ ) взаимодействует с катионами извлекаемых металлов, координационно-связанными отрицательными лигандами ( $X^-$ ), экстрагируя катионы металлов  $M^{m+}$  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 электронодонорные свойства, а атом серы получает значительный отрицательный заряд. Тиопирин и антипирин способны давать два типа соединений: координационные соединения  $M(R)_n X_z$  (комплексы внедрения) и ионные ассоциаты  $(R-H)^+_{m-z} [M^{m+} X_z]^{(m-z)}$  [3, 6].

**Четырехкомпонентная расслаивающаяся система с тиоцианатом.** Трехкомпонентная система с антипирином хорошо извлекала ртуть [1] из водных растворов, но недостаточно эффективно – медь, сви-

нец, кадмий и цинк. Степень их извлечения в органическую фазу составляла 8–12%, что недостаточно для достоверного определения. Для увеличения степени извлечения металлов в систему вводили четвертый компонент – лиганд (высаливатель) – тиоцианат калия. 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. После введения в систему анионов тиоцианата степень извлечения металлов в органическую фазу четырехкомпонентной системы увеличилась до величин порядка 80% [4, 7]. Модельные эксперименты вели без добавок ртути, однако при введении ртути в систему можно реализовать вариант пленочного ртутно-графитового электрода с восстановлением ад-атомов ртути (0) на границе графит/органическая фаза и применять экстракцию веществ с последующим амальгамированием следовых количеств веществ.

**Экспериментальная часть.** *Реагенты:* антипирин (фармакопейный), хлорокись фосфора (ч.д.а.), сульфида натрия (х.ч.), гидроксид натрия (х.ч.), сульфосалициловая кислота (ч.д.а.), роданид калия (ч.д.а.), тиопирин (синтез представлен ниже), салициловая кислота (х.ч.).

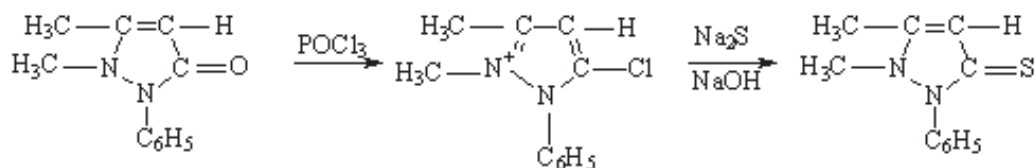
*Аппаратура.* Атомная абсорбция с пламенной атомизацией: «Квант» (Россия), «AAS 1N» (Германия) с электротермической атомизацией, «AA-6800» (Shimadzu, Япония); вольтамперометрия: компьютерный анализатор ТА-2 НПП «Техноаналит», ТУ 4215-000-36304081-95 (Томск); компьютерный анализатор «Экотест ВА» (Москва).

**Методика работы.** *Синтез тиопирина.* В круглодонную литровую колбу, снабжаемую обратным холодильником, загружали 70 г антипирина и 80 мл хлорокиси фосфора. Нагревали содержимое колбы на масляной бане до кипения и выдерживали при кипении (110–120 °С) 2 ч.

По истечении этого времени содержимое колбы охлаждали. Охлажденный раствор переливали в делительную воронку и добавляли при постоянном перемешивании к раствору 350 г сульфида натрия в 350 мл воды, 170 мл 40%-го раствора NaOH в реакторе «Simax» при температуре 35–40°.

Реакционную массу выдерживали при температуре 35–40° еще 1 ч, после чего отфильтровывали выпавший технический тиопирин. Сырой продукт промывали теплой водой 40 °С и перекристаллизовывали из воды. Выход 78,5% от теоретически возможного,  $T_{пл}$  166,0–165,5 °С; по литературным данным 169–170 °С. Получение тиопирина соответствовало следующей схеме [8]:

Идентификацию полученного тиопирина дополнительно контролировали ИК-спектрометрией по интенсивным полосам поглощения валентных колебаний связи  $C=S$  в области 1300 и 1420  $\text{см}^{-1}$ .



Приготовление модельной системы с антипирином. В стеклянную пробирку для концентрирования общим объемом 10 мл насыпали сухие порошкообразные вещества – химические реагенты: «фармакопейный» антипирин и сульфосалициловую кислоту марки ХЧ, вливали 10 мл дистиллированной воды с соответствующими микродобавками ГСО катионов металлов. После смешивания реагентов происходило расслаивание на нижнюю органическую фазу желтого цвета и верхнюю водную фазу меньшей плотности. Объем органической компоненты составлял ¼ от общего объема системы (рис. 1). Образующаяся органическая фаза, состоящая из ионного ассоциата органической соли, сульфосалицилата антипириния и реагента антипирин, имела кислую реакцию среды, обладала большой буферной емкостью, извлекала железо (III) и тяжелые металлы вследствие образования сложного комплекса металлов с ионной по природе и органической по составу жидкости плотностью около 1,70 г/см<sup>3</sup> с ограниченной растворимостью в воде. Нижнюю органическую фазу расслаивающейся системы после расслаивания использовали

для получения аналитического сигнала двумя методами: электрохимическим и оптическим [4, 7].

Приготовление модельной системы с тиопирином. В кварцевую чашку вводили сухие порошкообразные вещества – химические реагенты: синтезированный тиопирин и салициловую кислоту. Затем данные реагенты сплавляли и добавляли дистиллированную воду с соответствующими микродобавками металлов. Органическую компоненту расслаивающейся системы использовали для получения аналитического сигнала двумя методами: электрохимическим (ВА) и оптическим (ААС).

**Техника получения аналитического сигнала. Четырехкомпонентная расслаивающаяся система. Метод «введено-найдено».** Для оценки эффективности извлечения тяжелых металлов в органической фазе системы с антипирином применяли атомно-абсорбционную спектрометрию в пламенном варианте (П ААС, ААС 1N, Квант). Методом «введено – найдено» определили, что степень извлечения тяжелых металлов в органическую фазу составила в среднем порядка 80% (табл. 1).

Таблица 1  
Оценка эффективности экстракции тяжелых металлов из модельных систем «вода – антипирин – сульфосалициловая кислота – роданид калия» методом ААС П

Элемент	Введено в систему, мкг	Найдено в водной фазе, мкг	Степень извлечения в органической фазе 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

$V_{\text{органической фазы}} = 4 \text{ мл}$   
 $V_{\text{водной фазы}} = 9 \text{ мл}$   
 $V_{\text{общий}} = 13 \text{ мл}$   
 $V_{\text{воды}} = 10 \text{ мл ( первоначально введено)}$

В качестве независимого электрохимического метода регистрации аналитического сигнала в виде предельного диффузионного тока пика использовали вольтамперометрию (ИВА, вольтамперометрический анализатор ТА-2 НПП «Техноаналит», Томск, ТУ 4215-000-36304081-95). Органическую фазу помещали на торец графитового рабочего электрода. На сухую графитовую поверхность наносили органическую фазу с помощью хроматографического микрошприца (МШ-10), равномерно распределяя по торцевой поверхности электрода. Такой пленочный электрод помещали в трехэлектродную ячейку с 10 мл 0,1 KSCN в качестве фонового раствора. Фоновый электролит не

содержал растворенного кислорода после барботирования аргона в течение 3–5 минут. Далее без задержки подавали потенциал накопления – 1,40 В [4, 7]. 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 В 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 В до –0,2 В при меньшей скорости 50 мВ/с развертки потенциала (рис. 2б).

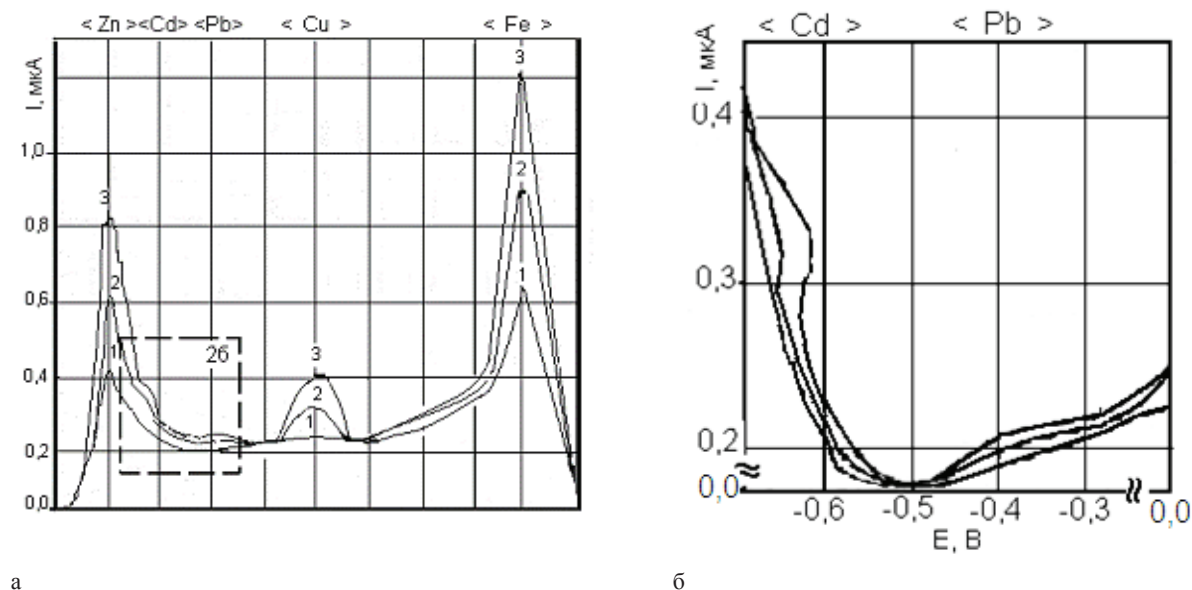


Рис. 2. а – вольтамперограмма концентрата Zn, Cd, Pb, Cu и Fe стандартных растворов ГСО. 1 – фон (5 мкл ОФ); 2 – фон + Zn – 15 нг, Cd – 0,03 нг, Pb – 0,3 мкг, Cu – 0,12 мкг, Fe – 0,75 мкг; 3 – фон + Zn – 30 нг, Cd – 0,09 нг, Pb – 0,6 мкг, Cu – 0,24 мкг, Fe – 1,5 мкг; б – вольтамперограмма концентрата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

Трехкомпонентная система «вода – тиопирин – салициловая кислота». В системах с тиопирином метод «введено – найдено» в пламенном варианте атомизации водной фазы реализовать оказалось невозможно из-за количественного перехода целевых компонентов в органический концентрат и недостаточной чувствительности П ААС. Для реализации метода «введено – найдено» применяли электротермическую атомизацию (АА-6800 Shimadzu, Япония). Методом ААС с электротермической атомизацией жидких проб в графитовой кювете определили, что степень извлечения металлов в органической фазе системы «вода – тиопирин – салициловая кислота» около 90% (табл. 2). Параллельно вольтамперометрически с помощью компьютерного анализатора «Экотест ВА» (Москва) произвели анализ органической фазы,

которую использовали для модификации стеклоуглеродного электрода. На сухую поверхность электрода наносили органическую фазу и помещали в ячейку с 10 мл 0,1М HCl в качестве фонового раствора. Затем проводили электросорбционное концентрирование тяжелых металлов.

**Итоги.** Разработаны перспективные новые 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 – б; 3), так и оптическими методами (табл. 1, 2).

Таблица 2  
Оценка эффективности экстракции тяжелых металлов из модельных систем «вода – тиопирин – салициловая кислота» методом ААС с электротермической атомизацией

Элемент	Введено в систему, мкг	Найдено в органической фазе, мкг	Степень извлечения в органической фазе 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

$V_{\text{органической фазы}} = 0,2 \text{ мл}$   
 $V_{\text{общий}} = 10,2 \text{ мл}$   
 $V_{\text{воды}} = 10 \text{ мл}$

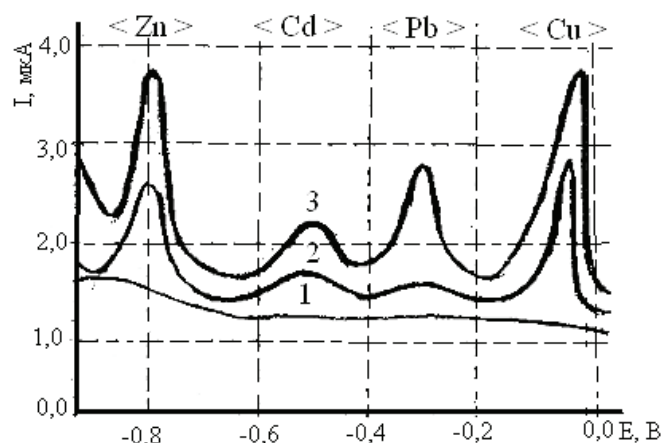


Рис. 3. Вольтамперограмма модельной системы «вода – тиопирин – салициловая кислота» с добавками металлов цинка, кадмия, свинца и меди. 1 – фон (5 мкл ОФ); 2 – фон + Zn – 0,05 мкг, Cd – 0,01 мкг, Pb – 0,20 мкг, Cu – 0,25 мкг; 3 – фон + Zn – 0,1 мкг, Cd – 0,02 мкг, Pb – 0,6 мкг, Cu – 0,50 мкг

Вольтамперометрические исследования органической компоненты расслаивающихся систем с производными пиразолона показали, что потенциалы окисления металлов в органической фазе практически совпадали с потенциалами окисления этих металлов в водных растворах на ртутно-пленочном электроде (рекомендуемая ГОСТ Р методика) [8]. Пики тока (органической фазы системы с антипирином) цинка наблюдались при  $(-0,80)$  В для свинца –  $(-0,61)$  В, для кадмия –  $(-0,39)$  В, для 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  $-1,0$  В до 1,0 В (рис. 2а).

Аналитический сигнал свинца и кадмия оптимально регистрировать при амплитуде развертки потенциала  $(-0,7$  В) –  $(-0,2$  В) и скорости развертки 50 мВ/с (рис. 2б). Из рисунка 2а и б видно, что высота пиков диффузионного тока пропорциональна концентрации вводимых микродобавок 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).

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 позволяют 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 « $H_2O$  – HAnt – HSSA – KSCN» 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.

*Авторы выражают искреннюю благодарность к.х.н., врачу-исследователю Индюшкину Игорю Викторовичу за полезные консультации при выполнении аналитических исследований.*

## Библиографический список

1. Темерев С.В. Определение ртути в водных экосистемах // ЖАХ. – 2008. – Т. 63, №3.
2. Хинтибидзе Л.С. Некоторые производные антипирина как аналитические реагенты на ртуть (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Тбилиси, 1967.
3. Петров Б.И. Экстракционные системы различных типов с антипиринами, диантипирилметанами и их использование в аналитической химии: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М., 1987.
4. А.с. №2383014. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах / Темерев С.В., Логинова О.Б.; приор. 29.09.2008; опубл. 2010, Бюлл. изобр. №6.

5. Pearson R.G. – Ibid. 1963. V. 85, №22; Chemistry in Britain, 1966. V. 2; 1967. V. 3.
6. 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.
7. А.с. №2382355. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов / Темерев С.В., Логинова О.Б.; приор. 07.10.2008; опубл. 2010, Бюл. изобр. №5.
8. Биколова А.Т., Вилане И.Р., Бусев А.И. Технологический способ получения тиопирина и его производных // Журнал прикладной химии. – 1982. – №10.
9. Темерев С.В., Логинова О.Б. Новые возможности экстракционной вольтамперометрии микроэлементов // Известия АлтГУ. – 2007. – №3.