

УДК 542.61

С.В. Темерев, О.Б. Станкевич

Экстракция веществ расплавами пиразолония из хлоридных растворов

S.V. Temerev, O.B. Stankevich

Extraction of Substances by Melting Pyrazolones from Chloride Solutions

Рассмотрены перспективные расплавы производных пиразолония в качестве катионного компонента ионных жидкостей. Представлены экспериментальные результаты эффективности салицилата тиопириния в экстракции ртути (II), меди (II) и цинка (II) из хлоридных растворов.

Ключевые слова: экстракция, пиразолония, ионные жидкости.

Антипирин, его производные — известные реагенты, применяемые для фотометрии неорганических катионов, анионных форм азота, а также в оценке фенольного индекса поверхностных вод в результате образования индофенолов [1]. Диантипирилметан и его производные способны извлекать до 30 элементов одновременно. При этом управлять селективностью извлечения в органический растворитель можно, изменяя анионный фон водной фазы [2; 3].

Экстракционные системы без органического растворителя вода—производное пиразолония — органическая кислота [4] с протолитическим взаимодействием между основанием и кислотой позволили реализовать на практике принципы «зеленой» химии при унификации подготовки образцов к анализу.

Зарубежные и отечественные исследователи связывают новые возможности в аналитической химии природных объектов с ионными жидкостями («**room temperature ionic liquids**» (ИЖ)): производными имидазолия (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия), фосфония (тетрахлоралюминат тетрадецилфосфония) и N-алкилпиридиния, которые в сочетании с апротонными растворителями или полимерной матрицей приобретают уникальные коэффициенты диффузии и другие физико-химические свойства. Ионными жидкостями следует считать расплавы органических по составу солей с жидким агрегатным состоянием при температурах ниже 100 °C [5].

При всех преимуществах этих систем для экстракции их электрохимические свойства мало изучены, а препаративный синтез ИЖ — весьма дорогая процедура. Другим фактором, сдерживающим применение ИЖ в анализе, выступает неопределенность роли воды в такого рода ионных ассоциатах.

It is considered to apply promising melting pyrazolone derivatives as a cationic component of the low temperature ionic liquids. Experimental results of efficiency of salicylate thiopyrine in the extraction of mercury (II), copper (II) and zinc (II) from chloride solutions are represented.

Key words: extraction, pyrazolones, ionic liquids.

Антипирин, диантипирилметан, их производные и органические кислоты — нетоксичные, твердые порошкообразные вещества, обеспечивают удовлетворительное извлечение микроколичеств нормируемых токсикантов из природных объектов, позволяют регистрировать полезный сигнал абсорбции (молекулярной, атомной) и предельные диффузионные токи микроэлементов на границе индикаторный электрод — органический гидратосольватный концентрат (плотность 1,7–2,0 г/см³). Ранее в работах [6; 7] продемонстрированы новые возможности экстракционной системы вода — антипирин — сульфосалициловая кислота в сочетании с вольтамперометрией (полярографией без ртути). При химическом взаимодействии компонентов система расслаивается на две фазы: органическую по составу нижнюю и водную верхнюю. Нижняя фаза концентрирует ацидокомплексы ионов металлов, полуметаллов (мышьяка, селена), нитрит-ионов в виде азотистой кислоты [8], молекулярные фенолы из соленых вод [9].

Цель настоящей работы — систематизировать предварительные данные по расплавам и ионным жидкостям с катионами производных пиразолония, в том числе тиопириния, продемонстрировать возможности салицилата тиопириния на примере экстракции ртути (II), меди (II) и цинка (II) из хлоридных растворов.

Эффективность систем с тиопирином и дитиопирилметаном [10] показана на практике. Антипирин и тиопирин растворимы в воде реагенты с основными свойствами. Константа протонизации антипирина выше, чем тиопириния, примерно в 32 раза [10]. С позиций протолитической концепции Пирсона последний реагент относят к мягким основаниям. Применение салициловой кислоты (СК) позволя-

ет придать гидрофобность продукту протолитического взаимодействия кислоты с тиопирином (ТП). Катионы ртути (II), меди (II), цинка (II) сульфидобразующие по геохимической классификации Гольдшмидта, но в системе вода — антипирин — сульфосалициловая кислота с разной эффективностью извлекаются гидратосольватным сульфасалицилатом антипириния в нижнюю органическую фазу (ОФ). Из кислых хлоридных растворов ртуть (II) извлекается количественно в ОФ. Эффективность экстракции ионов меди (II) и цинка (II) из хлоридных растворов не превышает 10%, и с помощью данной расслаивающейся системы можно отделять ионы ртути от катионов цинка и меди. Повысить эффективность экстракции последних до 70–80% можно введением анионов тиоцианата [7]. Данные факты связаны с механизмом обмена ионами при расслаивании и формировании гидратосольватного концентрата ОФ. Замена протофильного кислорода антипириния поляризуемым атомом серы в тиопирине включает механизм координации тиопириния с катионами металлов, расширяя перечень извлекаемых элементов до халькофильных [10].

Методическая часть

Вследствие низкой растворимости салициловой кислоты в воде (1,8 г/л при T = 20 °C) для приготовления органического экстрагента использовали сплавление салициловой кислоты с тиопирином при температурах 118–128 °C (рис. 1) в открытой кварцевой чашке. Температуры плавления органических солей пиразолония находили капиллярным методом в стандартном приборе для определения температур плавления веществ. Измерения показателя преломления n (парахор) выполняли с помощью рефрактометра ИРФ-454Б в термостабируемой термостатом ТЖ—ТБ—01 кювете. Мольные смеси реагентов — тиопириния (ТП) и салициловой кислоты (СК) готовили, контролируя общую массу в пределах 0,45 ± 0,05 г (табл. 1, 2). После сплавления при температурах ниже температур плавления компонентов кристаллы остужали и добавляли 1,0 мл этанола в качестве модификатора. Формировалась вязкая прозрачная ОФ желтого цвета. Спиртовую ОФ системы термостатировали 30 мин при температуре 25 °C и определяли показатель преломления рефрактометром (589,3 нм, натриевая лампа). Результаты представлены в таблице 1. При охлаждении ниже 20 °C ОФ уплотнялась в вязкий продукт светлого цвета.

Таблица 1

Показатели преломления расплавов ТП : СК, модифицированного спиртом (n = 1,361, λ = 589,3 нм, 20 °C)

№	Масса ТП, г	Масса СК, г	Мольные соотношения ТП : СК	Объем этанола, мл	Объем системы, мл	N (589,3 нм, 25 °C)
1	0,265	0,185	1 : 1	1,0	1,0	1,426±0,003
2	0,250	0,200	1 : 1,2			1,428±0,004
3	0,200	0,250	1 : 2			1,432±0,003
4	0,150	0,300	1 : 3			1,437±0,005
5	0,330	0,120	2 : 1			1,443±0,004
6	0,370	0,080	3 : 1			1,445±0,005

Таблица 2

Взаимодействие расплавов с водой. Общий объем каждой системы 3,00 мл

ТП : СК	Объем спиртового раствора, мл	Объем расслаивающихся фаз, мл		Отношение объемов ВФ : ОФ
		ОФ	ВФ	
1 : 1	1,10	0,30	2,70	9
1 : 1,2	1,00	0,20	2,80	14
1 : 2	1,00	0,20	2,80	14
1 : 3	1,10	0,30	2,70	9
2 : 1	0,90	0,25	2,75	11
3 : 1	0,90	0,25	2,75	11

Взаимодействие расплавов с водой исследовали следующим образом. В термостатированную при 28 °C пробирку с модельным расплавом (табл. 2) по каплям добавляли дистиллированную воду до расслоения на верхнюю водную и нижнюю органическую фазы. Соотношения реагентов в исходном рас-

плаве и объемы расслаивающихся фаз представлены в таблице 2. Взаимодействие компонентов в модельных системах с различным соотношением тиопириния и салициловой кислоты (табл. 2) сопровождалось измерением n и pH водной фазы (ВФ) (табл. 3). Составы (табл. 2) апробировали как экстракционные.

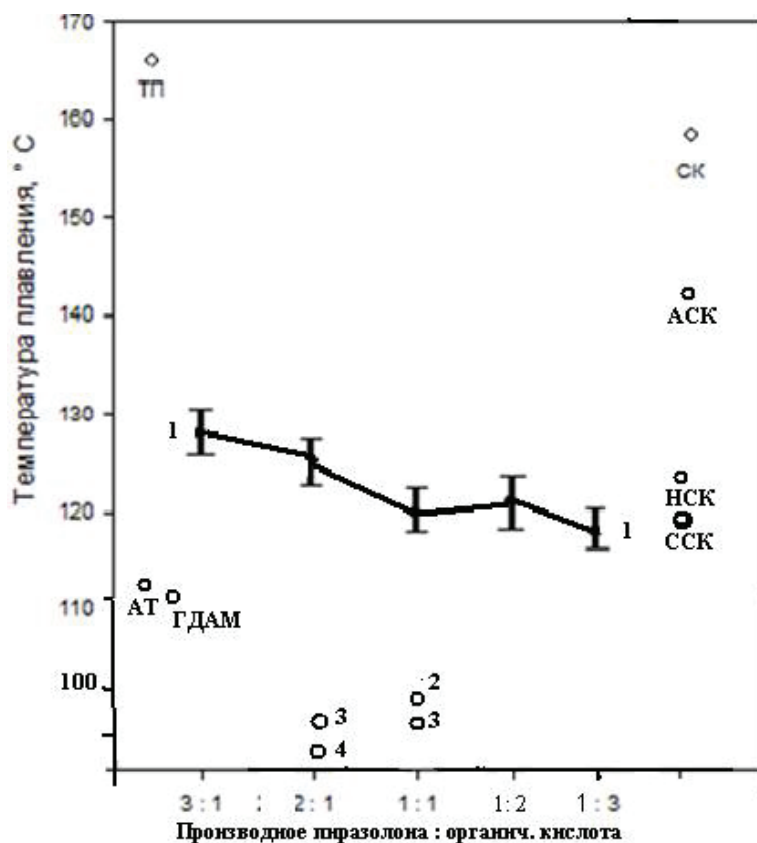


Рис. 1. Депрессия температур плавления расплавов при различных молярных соотношениях производное пиразолония : органическая кислота

АТ, ДАМ (тпл.=180 °С), ГДАМ, ТП — антипирин, диантипирилметан, гексилдиантипирилметан, тиопирин. СК, АСК, НСК — салициловая, ацетилсалициловая, нафталин-2-сульфо- кислоты соответственно.

1 — салицилат тиопириния (около 2,0 г/см³ при 20 °С)

2 — нафталин-2-сульфонат антипириния

3 — ацетилсалицилат антипириния (тпл.= 85 °С; 1,20 г/см³ при 20 °С)

4 — гидратосольват сульфосалицилата антипириния (1,7 г/см³ при 20 °С)

Таблица 3

n и pH ВФ систем тиопирин : салициловая кислота

№	ТП : СК	n ($\lambda = 589,3$ нм, 25 °С)	pH
1	1 : 1	1,336±0,002	4,50
2	1 : 1,2	1,352±0,003	4,00
3	1 : 2	1,356±0,003	4,00
4	1 : 3	1,360±0,002	3,70
5	2 : 1	1,389±0,002	4,50
6	3 : 1	1,357±0,003	4,20
n ($\lambda = 589,3$ нм, 25 °С) воды = 1,3325			

Рабочие растворы катионов меди (II) и цинка (II) готовили в мерных колбах на 100 мл из ГСО Cu (II), Zn (II) 1000 мкг/мл, добавляя к аликвоте Cu (II), Zn (II) 0,1 М хлороводородную кислоту (ч.д.а., фиксанал) и разбавляя водой до содержания 50 мкг/мл элементов. Для градуировочного графика готовили методом последовательного разбавления растворы в диапазоне концентраций меди

1–20 мкг/мл и цинка 1–25 мкг/мл соответственно (рис. 5). Ртуть анализировали гидридным методом, цинк и медь — атомно-абсорбционным методом в воздушно-ацетиленовом пламени. В системы с разными соотношениями тиопириния и салициловой кислоты (табл. 2) вводили добавку 25 мкг катионов меди (II) и 20 мкг катионов цинка (II) соответственно. Затем пробирки центрифугировали

и отделяли ВФ от ОФ. Методом ААС отдельно анализировали ВФ и ОФ. Из ОФ медь (II) и цинк (II) рекстрагировали 1,0 мл аммиачного буфера (pH = 10).

Результаты и их обсуждение

Аналоги ИЖ в виде солей пиразолия можно получить, используя малорастворимые в воде алкилированные производные диантипирилметана (бутил-, гексил-ДАМ), которые применяли ранее в трехфазной экстракции и соосаждении. Особо привлекательны легкоплавкие расплавы солей антипирина (рис. 1). Наиболее плотной ОФ обладает салицилат тиопириния, который можно использовать для группового соосаждения халькофильных элементов из водных растворов. От сульфосалицилата он отличается меньшим сродством к воде.

Сульфосалицилат антипирина как гидрофильная органическая соль использован ранее для извлечения неорганических форм ртути и других элементов из твердых природных объектов, в том числе биологических [11]. Подобные жидкости эко-

логичны по сравнению с минеральными кислотами и могут применяться для эффективной экстракции аналита при подготовке аналитических образцов. Перспективны в качестве ионных жидкостей соли гексилдиантипирилметана, например, нафталинсульфонат [4] с тпл. = 97 °С и низкой растворимостью в воде — 0,9 г в 100 г воды. Известное лекарственное средство — ацетилсалициловая кислота (АСК), аспирин, также эффективно в качестве анионного компонента в ИЖ. Соли аспирина привлекательны как эффективные экстракционные реагенты. Ацетилсалицилат антипирина плавился при 84–85 °С, образуя расплав с плотностью в пределах 1,20 г/см³, количественно извлекал ртуть (II) из водных растворов [12] и отличался большей гидрофобностью в сравнении с сульфасалицилатом антипирина. pH водной фазы при взаимодействии воды с ацетилсалицилатом антипирина определен в пределах 2,70–3,20 и увеличивался при изменении мольного соотношения АТ : АСК от 1 до 6 [12].

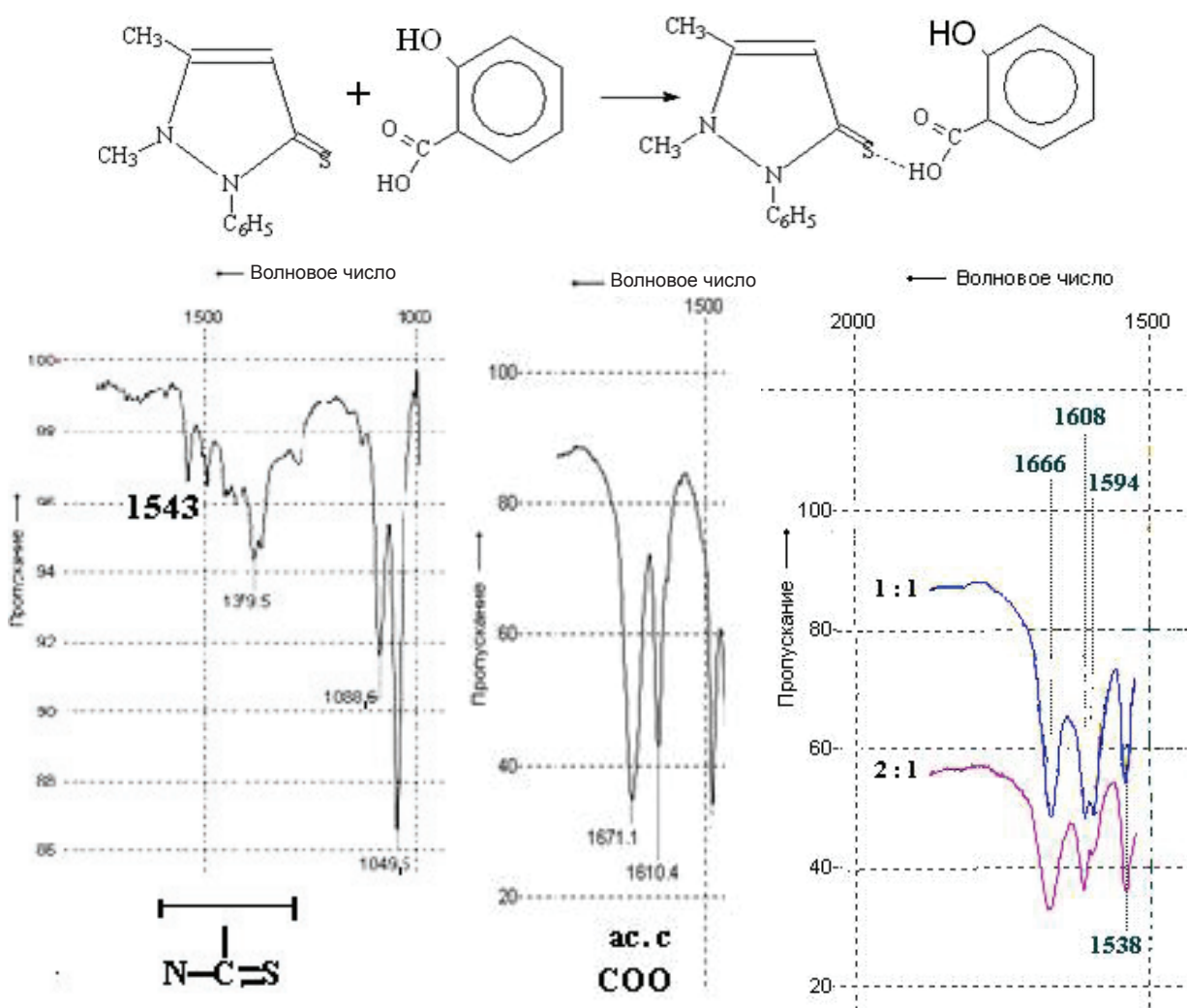


Рис. 2. Схема кислотно-основного взаимодействия тиопириния с салициловой кислотой и фрагменты ИК-спектров исходных реагентов и салицилата тиопириния

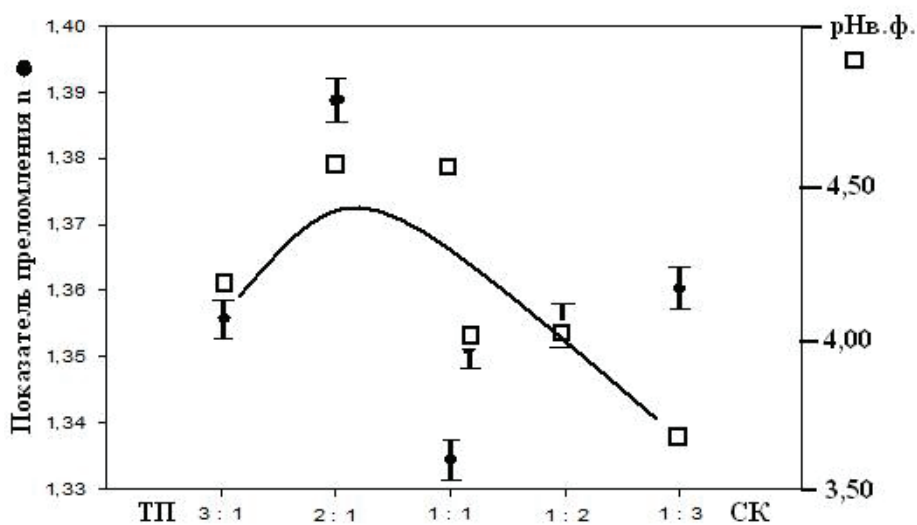


Рис. 3. Свойства ВФ систем при изменении мольных соотношений реагентов (ТП : СК) в расплаве

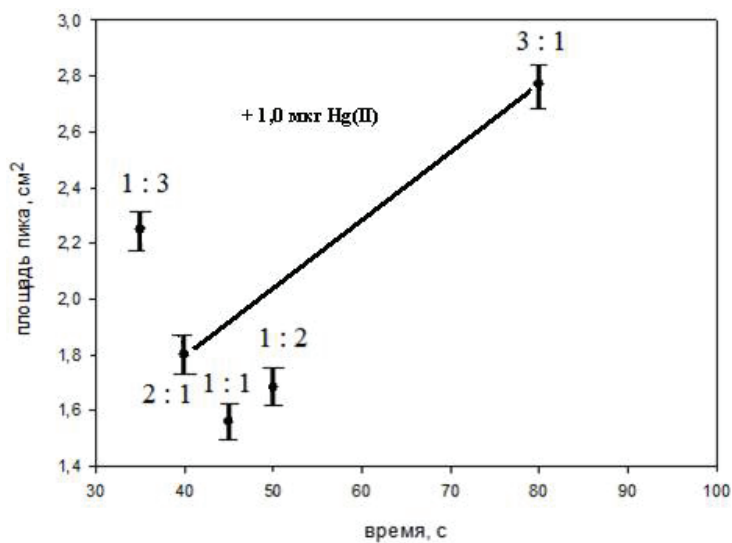
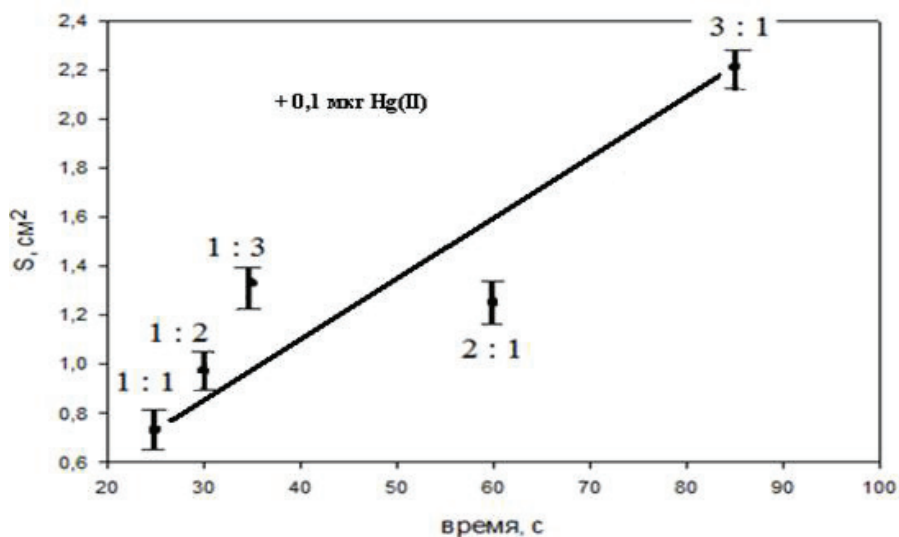


Рис. 4. Зависимость площади пика АА поглощения от времени интегрирования (гидридный метод, ОФ систем в таблице 2)

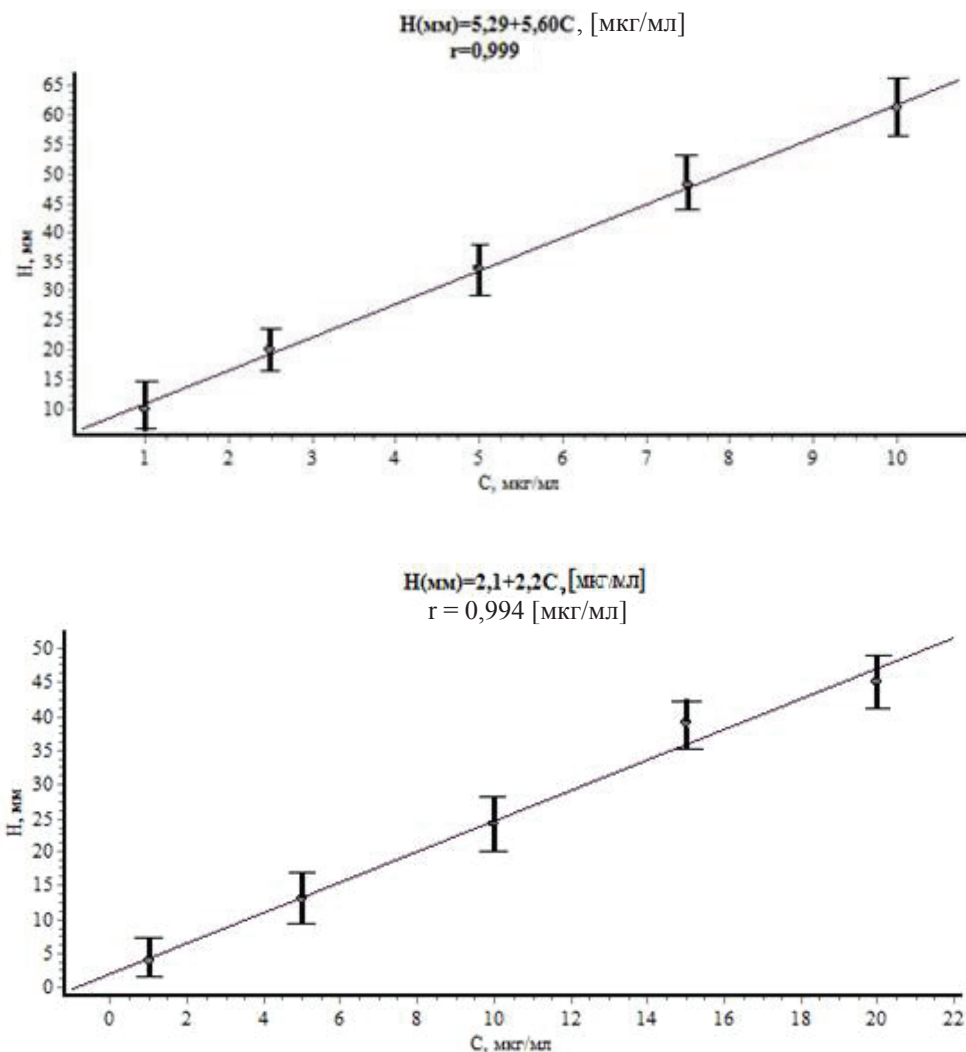


Рис. 5. Градуировочные графики высот пиков АА поглощения растворов цинка (II) — верхний и меди (II) — нижний

Таблица 4
 Распределение Hg (II) в системах вода — спирт — тиопирин — салициловая кислота
 (приготовлены по таблицам 1 и 2)

ТП : СК	Введено Hg, мкг	Найдено, мкг		D	R, %
		ВФ	ОФ (вычислено по разности)		
1 : 1	1,00	0,004±0,001	0,996	1240	99,6
1 : 1,2		0,007±0,001	0,993	1986	99,3
1 : 2		0,110±0,003	0,890	113	89,0
1 : 3		0,204±0,004	0,796	35	79,6
2 : 1		0,066±0,036	0,934	156	93,4
3 : 1		0,015±0,007	0,985	722	98,5

Таблица 5

Распределение цинка (II) в системах (табл. 2) вода — этанол — ТП — СК. 1 мл добавки ионов цинка (II).
Общий объем систем 3 мл

Мольные соотношения	Введено Zn, мкг	Найдено, мкг/мл		D	R, %
		ВФ	ОФ		
1 : 1	25,00	1,22	22,65	171	95
1 : 1,2		1,94	21,94	161	92
1 : 2		14,79	17,65	16	54
1 : 3		13,36	10,51	7	44
2 : 1		0,08	23,36	3656	99,7
3 : 1		1,22	24,79	223	95,3

Таблица 6

Распределение меди (II) в системах (табл. 2) вода — этанол — ТП — СК. 1 мл добавки ионов меди (II).
Общий объем систем 3 мл

Мольные соотношения	Введено Cu, мкг	Найдено, мкг/мл		D	R, %
		ВФ	ОФ		
1 : 1	20,00	0,76	18,12	216	96,0
1 : 1,2		0,90	18,41	284	95,3
1 : 2		1,15	18,95	232	94,3
1 : 3		1,23	18,40	141	93,7
2 : 1		0,13	19,53	1560	99,3
3 : 1		0,85	19,19	251	95,8

Примечание. В таблицах 5 и 6 представлены анализы реэкстрактов ОФ 1 мл аммиачного буфера с pH = 10.

Результат протолитического взаимодействия ТП и СК выражался в изменениях сигналов поглощения карбоксильной группы СК данных ИК-спектров (рис. 2). Наблюдалось перераспределение интенсивностей асимметричных и симметричных колебаний карбоксильных групп СК вследствие присоединения тиопириния. Катион тиопириния также проявлял через атомы серы изменения своих спектральных свойств (рис. 2). При 1538 см^{-1} существенно увеличивалась интенсивность поглощения ИК-излучения в области валентных колебаний связи $C = S$ в салицилате антипириния (рис. 2). При взаимодействии салицилата тиопириния с водой формировалась менее кислая ВФ (табл. 3, рис. 3). Оптические свойства ВФ систем определял тиопирин (табл. 1, 3). Максимальные величины n соответствовали мольным соотношениям ТП : СК = 2 : 1 (табл. 3) и ТП : СК = 3 : 1 (табл. 1). При этом кислотно-основное взаимодействие реагентов сопровождалось (рис. 1) весьма существенной депрессией температуры плавления образующегося салицилата тиопириния (более $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ от величины аддитивности). Путем замены жесткого кислорода на более мягкий донор электронов — серу следует ожидать эффективного извлечения в ряду халькофильных ионов ртути (II), меди (II) и цинка (II). Эффективность экстракции ионов из водных растворов определяется формой нахождения иона аналита

в водном растворе (гидроксо-, хлоридный, тиоционатный, галогенидный комплекс) и молекулярной формой извлекающего реагента (кислотный, основной, нейтральный), сродством к воде (гидрофильность, гидрофобность). На равновесное распределение определяемых ионов между водной и органической фазами влияют внешние факторы смещения экстракционного равновесия pH системы (рис. 3), температура (рис. 1), анионный фон водного раствора. Без соответствующего анионного фона традиционные ИЖ, например гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, малоэффективны в экстракции халькофильных металлов [13].

Ртуть (II) количественно соосаждалась салицилатом тиопириния (табл. 4). Причем катионы ртути (II) настолько прочно координировали с реагентом ОФ, что десорбировать химически связанную ртуть не представлялось возможным в гидридном методе (рис. 4). Для анализа концентрата салицилата тиопириния и ртути, вероятно, требуется реэкстракция или электротермический способ атомизации. Реэкстракция реализована в случае катионов цинка (II) и меди (II), результаты анализа реэкстрактов ОФ последних представлены в таблицах 5 и 6.

Таким образом, экспериментально показана эффективность расплава салицилата тиопириния в извлечении ртути (II), меди (II) и цинка (II) из хлоридных растворов. Систематизированы перспективные

расплавы производных пиразолона в качестве катионного компонента ионных жидкостей. Весьма перспективны для получения ИЖ не только антипирин,

тиопирин, но и алкилированные производные диантипирилметана (бутил-, гексил-ДАМ).

Библиографический список

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам // Энциклопедический справочник. — 3-е изд., перераб. и доп. — М., 2000.
2. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция // Известия Алтайского государственного университета. — 2010. — № 3/1(70).
3. Петров Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты // Журнал аналитической химии. — 1983. — Т. 38, № 11.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — антипирин — органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. — 2003. — № 3(29).
5. Золотов Ю.А. Ионные жидкости // Журнал аналитической химии. — 2012. — Т. 67, № 5.
6. Логинова О.Б., Темерев С.В. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов // Известия Алтайского государственного университета. — 2011. — № 3/1(71).
7. Логинова О.Б., Темерев С.В. Особенности извлечения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов производными пиразолона с последующим определением инструментальными методами // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — № 3/2(75).
8. Носкова В.В., Темерев С.В. Применение расслаивающейся системы вода — антипирин — сульфосалициловая кислота в химическом мониторинге нитрит-ионов // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — № 3/2(75).
9. Логинова О.Б., Темерев С.В., Индюшкин И.В. Химический мониторинг озерных систем степного Алтая // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — № 3/1(75).
10. Щербакова Л.В., Чеботарев В.К. Применение серосодержащих производных пиразола в аналитической химии // Известия Алтайского государственного университета. — 2003. — № 3(29).
11. Темерев С.В. Способ экстрагирования неорганических форм ртути и селена из твердых образцов природных объектов // Патент РФ на изобретение № 2358899, приоритет 01.10.2007, опубл. 2008.
12. Шпенглер А.А., Темерев С.В. Распределение ртути (II) в системе вода — антипирин — ацетилсалициловая кислота // Известия Алтайского государственного университета. — 2011. — № 3/2(71).
13. Ускова А.Ю., Петров Б.И. Экстракция ионов цинка и кадмия гексафторфосфатом 1-бутил-3-метилимидазолия // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — № 3/1(75).