

ББК 24.125.3

УДК 546.19

*Н. В. Браксмейер, С. В. Темерев***Распределение мышьяка (III) в системе  
«вода — антипирин — сульфосалициловая кислота»***N.V. Braksmejer, S.V. Temerev***The Distribution of Arsenic (III) in the Water – Antipyrine –  
Sulfosalicylic Acid System**

Цель исследования — оценить возможность извлечения системой «вода — антипирин — сульфосалициловая кислота» As (III) из хлоридных растворов.

Показана эффективность извлечения As (III) с помощью расслаивающейся системы «вода — антипирин — сульфосалициловая кислота». Путем концентрирования *in situ* методом «введено — найдено» на модельных системах определены степень извлечения ( $89 \pm 3\%$ ) и коэффициент распределения ( $25 \pm 6$ ) мышьяка.

**Ключевые слова:** экстракция, расслаивающиеся системы, мышьяк.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-36

Антипирин, его производные — известные реагенты, применяемые для фотометрии неорганических катионов, анионных форм азота, а также оценки фенольного индекса поверхностных вод в результате образования индофенолов [1]. При этом управлять селективностью извлечения в органический растворитель можно, изменяя анионный фон водной фазы [2; 3]. Экстракционные системы без органического растворителя вода — производное пиразолона — органическая кислота [4] с протолитическим взаимодействием между основанием и кислотой позволили реализовать на практике принципы «зеленой» химии при унификации подготовки образцов водных экосистем к анализу ртути [5]. На стадии подготовки биологических образцов, в частности почв и растений [6], в случае ртути и селена можно оценить количество органических форм элементов [7] как важнейших с позиций токсичности.

Ранее в работах [8; 9] 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. Сульфосалицилат антипириния как гидрофильная органическая соль использована ранее для извлечения неорганических форм ртути и селена [6] из биологических объектов.

The purpose of this research is to estimate the possibility of As (III) extraction by the water-antipyrine-sulfosalicylic acid bottom system from chloride solutions.

This study shows the efficiency of As (III) extraction by means of the water – antipyrine – sulfosalicylic acid bottom system. The recovery ( $89 \pm 3\%$ ) and distribution coefficient ( $25 \pm 6$ ) of arsenic are determined on model systems using concentrating by *in situ* method «added-analyzed».

**Key words:** extraction, bottom system, arsenic.

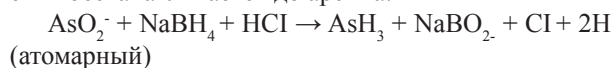
Подобные жидкости экологичны по сравнению с минеральными кислотами и могут применяться для эффективной экстракции аналита при подготовке аналитических образцов. Нижняя органическая по составу фаза концентрирует *in situ* ацидокомплексы ионов ртути [5], селена [6], нитрит-ионов в виде азотистой кислоты [10], молекулярные фенолы из соленых вод [11] в виде плотного ( $1,7 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ ) гидрато-сольватного концентрата.

Цель настоящего исследования — методом вольтамперометрии оценить возможность извлечения As (III) системой вода — антипирин — сульфосалициловая кислота из кислых хлоридных растворов.

**Методическая часть**

Аналитический сигнал мышьяка регистрировали с помощью компьютерного анализатора «Экотест-ВА» в комплексе с стеклоглеродным рабочим электродом, хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Для взятия аликвот ГСО  $1 \text{ мг As (III)}$  в  $\text{см}^3$  использовали дозаторы пипеточные типа П 1 по ТУ 64-13329-81 с дискретностью установки доз  $0,01\text{--}1,00 \text{ см}^3$  ( $10\text{--}1000 \text{ мкл}$ ). Для приготовления кислых водных хлоридных растворов использовали хлороводородную концентрированную кислоту, «х.ч»,  $\rho^{20}=1190 \text{ кг/м}^3$ , ГОСТ 3118-95, разбавляя до необходимой концентрации, либо  $0,1 \text{ М HCl}$  готовили из фиксанала. Антипирин — фармакопейный препарат. Сульфосалициловая кислота — ди-

гидрат, «ч.д.а.», ГОСТ 4478–78. Для восстановления мышьяка (III) до арсина — щелочной 3-процентный щелочной раствор  $\text{NaBH}_4$ , который готовили из гидроксида натрия, «ч.д.а.», ГОСТ 4228–77 и боргидрида натрия, «ч.д.а.». По литературным данным [12], электроактивный мышьяк в степени окисления (+3) при взаимодействии с  $\text{NaBH}_4$  на 99,9% химически восстанавливается до арсина:



Арсин концентрировали в приэлектродной области при потенциале стеклоуглеродного электрода (-1,4В) в течение 30 с относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. При электролизе арсина на электроде протекала следующая реакция: восстановление As (III) до As (0) из гидроксида в рабочем растворе  $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As}^0 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$  ( $E^0 = -0,54 \text{ В}$  [13, с. 233]). Развертку

проводили из катодной области в анодную с использованием квадратно-волнового режима регистрации вольтамперных кривых со скоростью 50 мВ/сек. Таким образом, получены вольтамперограммы рабочих растворов мышьяка в области определяемых концентраций от 3,2 мкг/л до 38,7 мкг/л, приготовленных из ГСО As (III) 1 мг/см<sup>3</sup> путем последовательного разбавления. Линейная градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации As (III) представлена на рисунке 1. В дальнейших экспериментах перед каждой серией определений мышьяка стеклоуглеродный электрод протирали спиртом с активированием рабочей поверхности в кипящей дистиллированной воде. Активированный стеклоуглеродный рабочий электрод помещали в анализируемый раствор. Избыток газообразного водорода из анализируемого раствора удаляли аргоном.

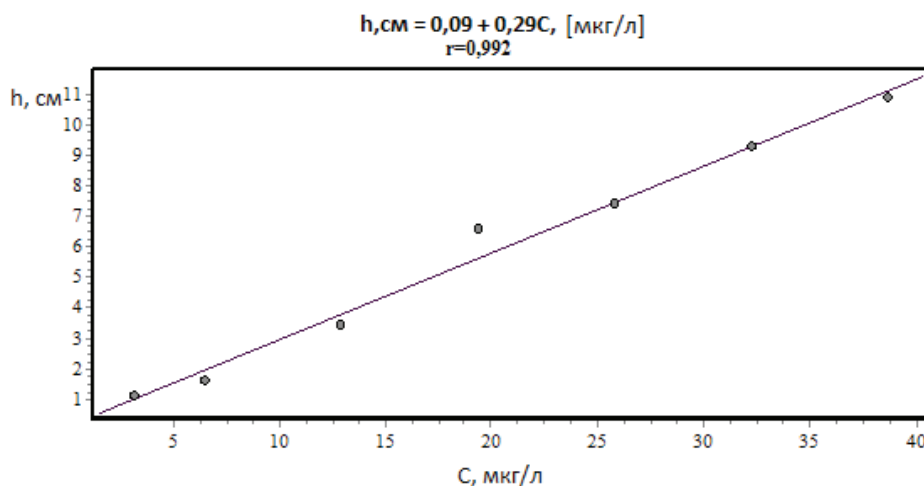


Рис. 1. График зависимости высоты пика (см) предельного диффузионного тока от концентрации (мкг/л) As (III) в 0,1 М растворе HCl

*Приготовление модельных расслаивающихся систем вода — антипирин — сульфосалициловая кислота.* Серии модельных расслаивающихся систем готовили в 5 мерных градуированных центрифужных пробирках. В мерных пробирках смешивали 1,0 г антипирина (фармакопейный препарат) и 0,5 г сульфосалициловой кислоты (ч.д.а.) (мольное соотношение реагентов около 2:1) и добавляли по 4 мл воды. Далее в каждую пробирку вносили соответственно 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мг As (III), добавляли дистиллированную воду до общего объема 5 мл. После встряхивания системы расслаивались (табл. 1). Затем отдельно исследовали водную (верхнюю) и органическую (нижнюю) фазы. Для взятия аликвот ОФ объемом 5 мкл использовали хроматографический шприц объемом 10 мкл. ОФ наносили на активированный, как описано выше, стеклоуглеродный электрод и помещали в 0,1 М раствор HCl, тщательно обработанный

аргоном. В результате получены вольтамперограммы рабочих растворов ГСО As (III) органической (рис. 2, верх.) и водной (рис. 2, ниж.) фаз. Расчет коэффициента распределения и степени извлечения R выполняли по формулам:

$D = (C_{\text{орг.}} / C_{\text{вод.}})$ ,  
 где  $C_{\text{орг.}}$  — концентрация мышьяка в органической фазе, мкг/мл;  $C_{\text{вод.}}$  — концентрация мышьяка в водной фазе, мкг/мл;

$$R, \% = \frac{D \times 100}{D + \frac{V_{\text{с}}}{V_{\text{о}}}}$$

$V_{\text{в}}$ ,  $V_{\text{о}}$  — объемы водной и органической фаз соответственно таблице 1.

Результаты исследования модельных систем с добавками мышьяка представлены в таблице 2.

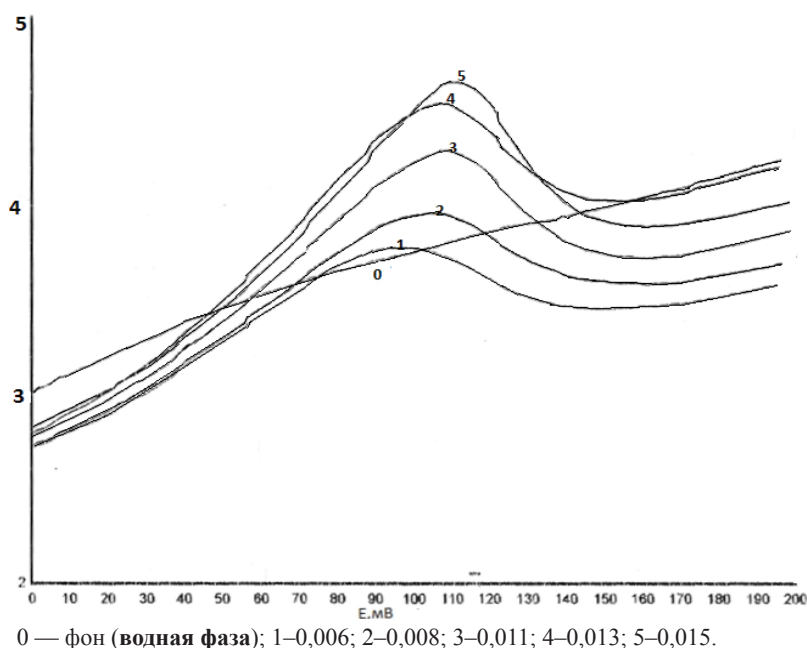
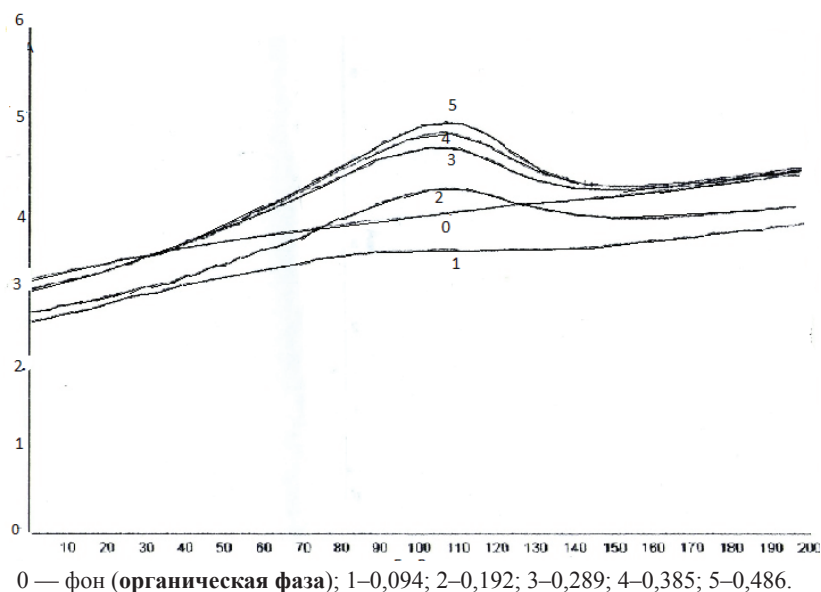


Рис. 2. Вольтамперограммы органической и водной фаз расслаивающихся систем вода — антипирин — сульфосалициловая кислота с добавками (мкгAs/л)

Таблица 1  
Объемы водной (ВФ) и органической (ОФ) фаз в различных пробирках

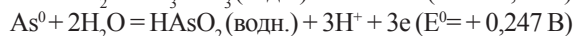
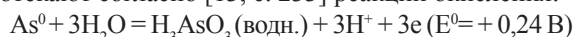
Номер пробирки	Объем, мл		
	Общий	Водной фазы	Органической фазы
1	5,00	3,70	1,30
2	5,00	3,80	1,20
3	5,00	3,80	1,20
4	5,00	3,70	1,30
Контроль	5,00	3,70	1,30

Таблица 2  
Результаты метода «введено — найдено» модельных систем вода — антипирин — сульфосалициловая кислота

Введено As (III), мг.	Найдено As (III), мг/мл		R, %	D
	В водной фазе	В органической фазе		
0,10	0,006	0,094	84,6	15,7
0,20	0,008	0,192	88,3	24,0
0,30	0,011	0,289	90,2	26,8
0,40	0,013	0,385	91,2	29,6
0,50	0,015	0,486	91,1	32,4
Средние величины			89±3	25±6

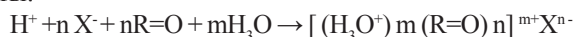
### Результаты и обсуждение

Электроактивной формой для ИВ-измерений использован мышьяк в степени окисления (+3); электронакопление выполняли на коммерческом стеклогуглеродном электроде в форме  $As^0$ . Аналитический сигнал на вольтамперной кривой (рис. 2) получали в виде предельного диффузионного тока при потенциалах около  $E=0,10$  В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в результате электрохимической реакции по схеме  $As^0 \rightarrow As(III) + 3e^-$  [13, с. 233]. При этом фазовый состав формирующихся продуктов окисления дополнительно не исследовали. Вероятно, протекают согласно [13, с. 233] реакции окисления:

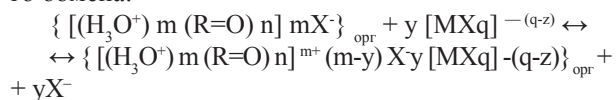


Уровень аналитического сигнала можно увеличить путем введения в раствор ионов золота, меди и других ионов, но дополнительные операции могут вызвать увеличение уровня контрольного опыта (коэффициент неучтенных факторов в уравнении регрессии на рисунке 1).

Несмотря на гидрофильность органической фазы модельных систем таблицы 1 (введено 4,0 мл воды, а объем водной фазы 3,7–3,8 мл) и незначительное отношение объемов расслаивающихся фаз (2,8–3,2) гидратосольват органической фазы оказался эффективным экстрагентом  $As(III)$  при однократной экстракции (табл. 2). Вода выступает единственным жидким компонентом расслаивающейся системы с кислотно-основным взаимодействием [2]. При контакте кислородсодержащего экстрагента  $R=O$  с кислым раствором микроэлемента  $M^{z+}$  происходит образование в органической фазе катионных гидрато-сольватов, заряд которых скомпенсирован анионами соответствующей кислоты:



Переход экстрагируемого, например, хлоридного ( $X^-$ ), ацидокомплекса  $[MXq]^{-(q-z)}$  в органическую фазу можно рассматривать как реакцию анионно-обмена:



При экстракции по гидрато-сольватному механизму важную роль играет форма существования экстрагируемого вещества в водном растворе. Расслаивание в подобных системах, а главное — селективность извлечения в ОФ, зависит от анионного фона.

Целесообразно перечислить преимущества *сульфосалицилата антипириния как гидрофильного аналога ИЖ в экстракции*:

— управление химическим составом компонента целевого компонента в ацидокомплексе методом сдвига равновесия;

— пригодность определения неорганических и органических форм мышьяка в геологических и биологических объектах на стадии подготовки образца к анализу (подобная методика определения форм ртути защищена патентом РФ [7]);

— регистрация аналитического сигнала в концентрате аналога ИЖ двумя независимыми методами (оптическим и электрохимическим), т. е. унификация анализа легколетучих ртутеподобных элементов (мышьяка, сурьмы, висмута, олова), расширяет аналитические возможности инструментальных методов окончания процедуры анализа.

### Выводы

Впервые электрохимически исследовано распределение мышьяка в системе вода — антипирин — сульфосалициловая кислота. Вольтамперометрия модельных систем  $As(III)$  подтвердила концентрирование мышьяка *in situ* в органическую фазу экстракционной системы без органического растворителя.

Экспериментально определена эффективность однократного экстракционного извлечения мышьяка в органическую фазу системы вода — антипирин — сульфосалициловая кислота. Степень извлечения  $(89 \pm 3)\%$ . Коэффициент распределения —  $(25 \pm 6)$ .

Методика концентрирования мышьяка из кислых хлоридных растворов в ОФ системы предназначена для вольтамперометрического окончания экстракционно-вольтамперометрического определения неорганических форм мышьяка и позволяет достоверно регистрировать сигнал мышьяка из 5 мкл объема концентрата ионной жидкости.

## 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. Темерев С. В. Определение ртути в водных экосистемах // Журнал аналитической химии. — 2008. — Т. 63, № 3.
6. Темерев С. В., Архипов И. А., Пузанов А. В. Неорганические формы ртути и селена в почвах и растениях в области влияния Акташского рудника // Химия в интересах устойчивого развития. — 2009. — № 17.
7. 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.
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. Логинова О. Б., Темерев С. В., Индюшкин И. В. Химический мониторинг озерных систем степного Алтая // Известия Алтайского государственного университета. — 2012. — № 3/1(75).
12. Немондрок А. А. Аналитическая химия мышьяка. — М., 1976.
13. Добош Д. Электрохимические константы : справочник для электрохимиков. — М., 1980.