

ББК 24.122.4

УДК 546.49

*Е. А. Шишлова, С. В. Тимерев***Извлечение ртути (II) ацетилсалицилатом антипириния из хлоридных растворов***E. A. Shishlova, S. V. Temerev***Extraction of Mercury (II) by Antipyrine Acetilsalicylate from Chloride Solutions**

В качестве объекта исследования выбран расплав органической соли — ацетилсалицилат антипириния. Экспериментально определены плотность и температура плавления. Расплав ацетилсалицилата антипириния исследован на эффективность экстракции ртути (II) из кислых хлоридных растворов.

**Ключевые слова:** экстракция ртути (II), антипирин, хлоридные растворы.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-46

Ионными жидкостями следует считать расплавы органических по составу солей с жидким агрегатным состоянием при температурах ниже 100 °С [1, с. 45]. 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.

Препаративный синтез ИЖ — весьма дорогая процедура. Другим фактором, сдерживающим применение ИЖ в анализе, выступает неопределенность роли воды в такого рода ионных ассоциатах.

Антипирин — лекарственный препарат, твердое порошкообразное вещество с температурой плавления 113 °С и молярной массой 188,23 г/моль, применяется как аналитический реагент и перспективен для получения легкоплавких расплавов органических солей в качестве катиона.

Настоящее исследование направлено на препаративное получение органической соли ацетилсалицилата антипириния, изучение его физико-химических свойств и подтверждение количественного извлечения ртути (II) ацетилсалицилатом антипириния из кислых хлоридных растворов методом «введено — найдено». Факт осаждения ртути (II) из водных растворов в системе «вода — антипирин — ацетилсалициловая кислота» выявлен ранее [2, с. 174–176] в результате исследования свойств и состава водной фазы модельных систем.

As an object of investigation there are chosen the low temperature melting organic salt — antipyrine acetylsalicylate. In practice, density and melting point are determined. The antipyrine acetylsalicylate melting was researched to define effectiveness of Hg (II) extraction from acid chloride solutions.

**Key words:** the mercury (II) extraction, antipyrine, chloride solutions.

**Методическая часть**

Температуру 85 °С плавления соли ацетилсалицилата антипириния определили капиллярным методом в стандартном приборе для определения температур плавления веществ. Для определения величин плотности и растворимости использовали термостат ТЖ-ТБ-01. Плотность составила 1,2 г/см<sup>3</sup>, растворимость определена в воде 1 г / 100 мл, в 0,1 М растворе HCl 1,60 г / 100 мл соответственно при температуре плавления расплава.

При реализации метода «введено — найдено» в градуированные пробирки помещали 0,25 г расплава ацетилсалицилата антипириния и подогревали до жидкообразного состояния на водяной бане, после чего добавляли 5 мл хлоридного раствора ртути с количеством ртути (II), равным 25 мкг. Затем пробирки интенсивно встряхивали, подогревали и центрифугировали, после отделяли водную фазу от органической. На содержание ртути анализировали отдельно водную и органическую фазы методом атомной абсорбционной спектрометрии. В случае органической фазы применяли операцию реэкстракции аналита 1 М раствором гидроксида натрия.

Рабочие растворы ртути (II) готовили из раствора ГСО ртути (II) с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> методом последовательного разбавления в интервале концентраций от 0,1 мкг/мл до 0,01 мкг/мл (фон 0,1 М HCl). Ртуть (II) в аликвотах восстанавливали до ртути (0) щелочным 3-процентным раствором NaBH<sub>4</sub>. Пары элементной ртути потоком

аргона транспортировали в Т-образную кварцевую кювету с температурой 140 °С, определяли интенсивность резонансного абсорбционного поглощения (площадь пика) УФ света от лампы полого катода с аналитической линией ртути 253,7 нм, как описано в работе [2]. Методом градуировочного графика (рис. 1) определяли концентрацию рту-

ти (II) в водной фазе. В качестве фонового раствора применяли HCl.

Из органической фазы ртуть реэкстрагировали 2 мл 1 М NaOH. Затем брали аликвоту 0,05 мл реэкстракта, добавляли 2 мл 2 М HCl ХЧ и также анализировали атомно-абсорбционным методом по градуировочному графику (рис. 2).

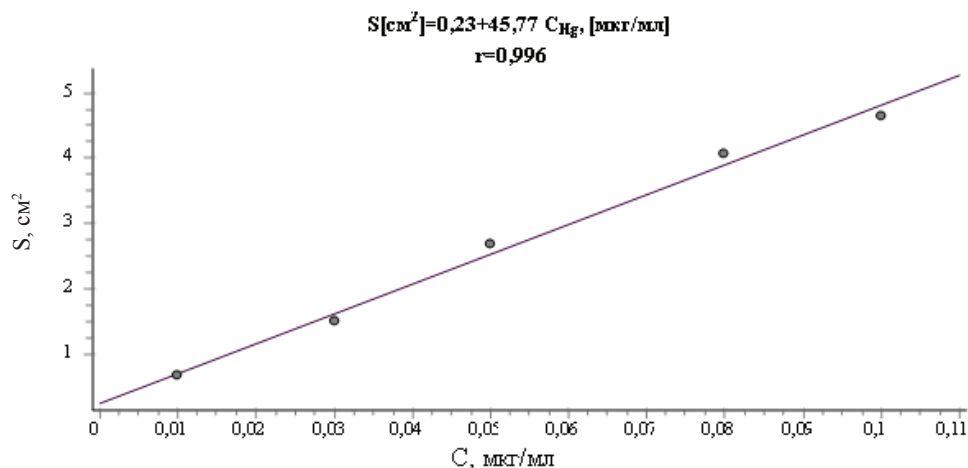


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации Hg (II) в рафинате хлоридного раствора

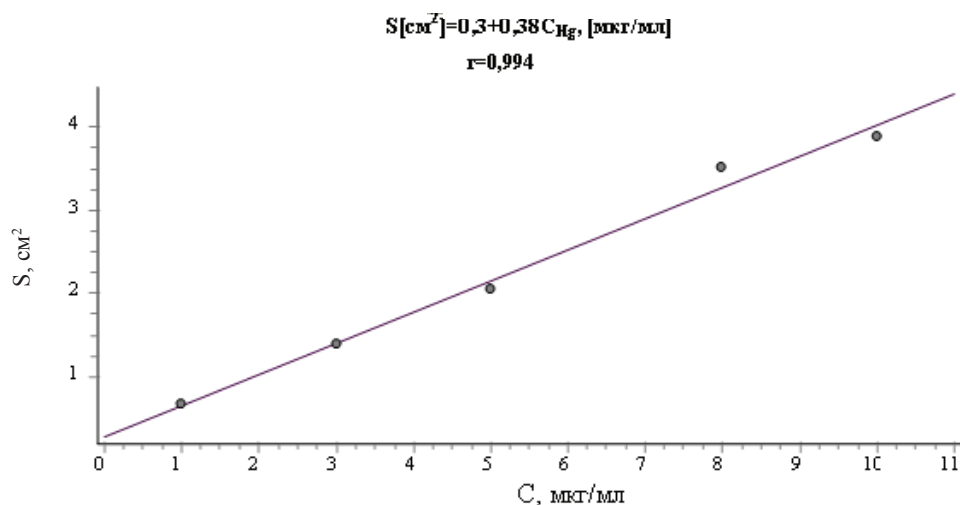


Рис. 2. Градуировочный график для определения Hg (II) в реэкстрактах расплава ацетилсалицилата антипириния

В методе «введено — найдено» в расчетах учитывали коэффициенты разбавления. Расчеты эффективности выполняли по формулам:

$$D = \frac{C_o^{\text{Hg}}}{C_v^{\text{Hg}}},$$

где D — коэффициент распределения;  $C_o^{\text{Hg}}$  — концентрация ртути органической фазы, мкг/мл;  $C_v^{\text{Hg}}$  — концентрация ртути водной фазы, мкг/мл.

$$R, \% = \frac{D * 100}{D + \frac{V_B}{V_O}},$$

где R — коэффициент извлечения;  $V_B$  — объем водной фазы, мл;  $V_O$  — объем органической фазы, мл.

#### Результаты и обсуждение

Ацетилсалицилат антипириния плавился при 84–85 °С, образуя расплав с плотностью в пределах 1,20 г/см³ (рис. 3), количественно извлекал ртуть (II) из водных растворов [2] и отличался большей

гидрофобностью в сравнении с сульфасалицилатом антипирина [3, с. 148–153]. pH водной фазы при взаимодействии воды с ацетилсалицилатом антипирина определен ранее в пределах 2,70–3,20 [2] и увеличивался при изменении мольного соотношения АТ:АСК от 1 до 6. Депрессия температуры плавления расплава ацетилсалицилата антипирина при молярном соотношении антипирин ( $t_{пл} = 113\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) : АСК ( $t_{пл} = 141\text{--}144\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) составила более  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  от величины аддитивности. Величина депрессии температуры плавления свидетельствует о прочности ионной ассоциации кислоты и основания (рис. 3). Из представленных фрагментов ИК-спектров (рис. 4) следует, что в спектре ацетилсалицилата антипирина происходит перераспределение интенсивности симметричных и асимметричных валентных колебаний карбонильных групп ( $\text{C}=\text{O}$ ) полосы поглощения при  $1750\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о присоединении протона к кислороду карбонильной группы молекулы антипирина. Факт хорошо согласуется

с характером антипиринового цикла, в котором наблюдается сильный сдвиг электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы. В области ИК-спектра поглощения валентных колебаний гидроксогруппы  $\text{OH}$   $3200\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  продукта взаимодействия (рис. 4, справа) проявляются малоинтенсивные полосы. Таким образом, ацетилсалицилат антипирина проявляет типичные свойства анионообменного экстрагента. В кислой среде он присоединяет протон к кислороду карбонильной группы, превращаясь в ониевый катион, в свою очередь способный ассоциировать металлокомплексные анионы. Антипирин при сплавлении с ацетилсалициловой кислотой образует эффективный экстрагент с большой молекулярной массой и меньшей гидрофильностью антипирина в форме ацетилсалицилата  $[\text{Ant}^+\text{H}^+][\text{АСК}^-]$ , что увеличивает экстракционную способность ионных ассоциатов из водной фазы хлоридного раствора.

#### Физико-химические свойства ацетилсалицилата антипирина

$t_{пл} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\rho = 1,2\text{ г/см}^3$

растворимость (в воде  $1\text{ г} / 100\text{ мл}$ , в  $0,1\text{ М НСl}$   $1,6\text{ г} / 100\text{ мл}$ )

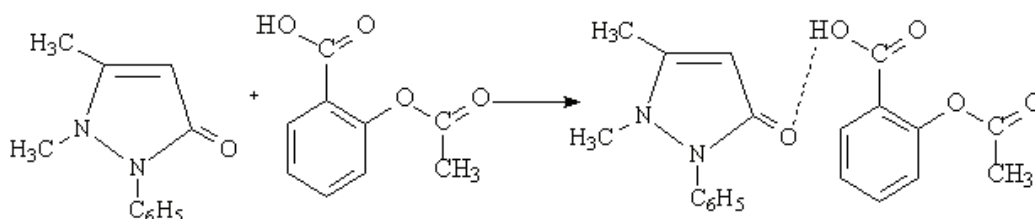


Рис. 3. Схема кислотно-основного взаимодействия антипирина (Ant) с ацетилсалициловой кислотой (АСК)

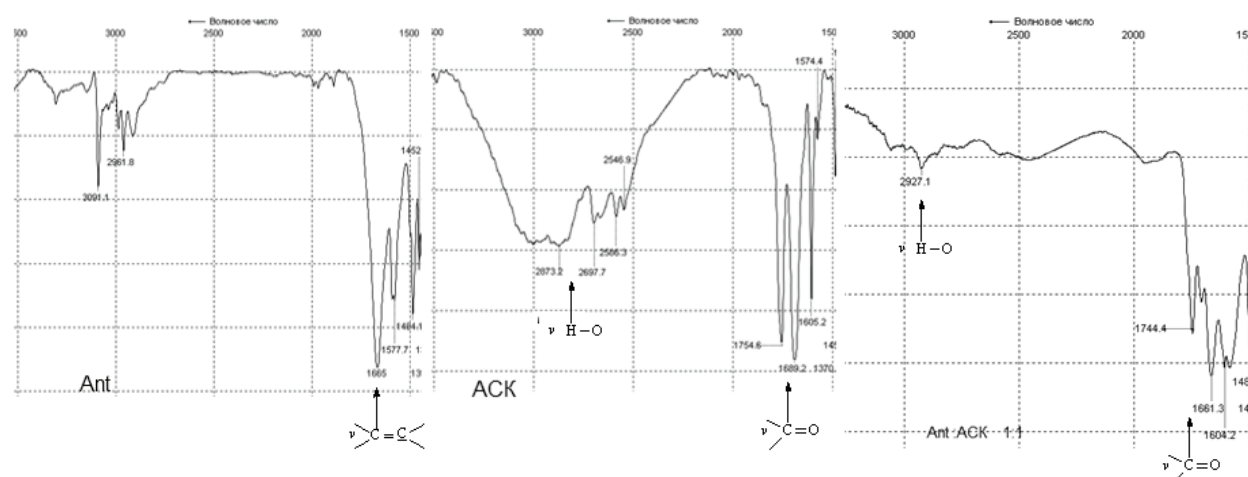


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров исходных веществ и ацетилсалицилата антипирина

Ртуть может извлекаться в виде внутрикомплексных, а также галогенидных и тиоцианатных ком-

плексов с основными реагентами [4–6], но система «вода — антипирин — ацетилсалициловая кислота»

методом «введено — найдено» исследована впервые. Результаты исследования модельных систем этим методом представлены в таблице.

**Выводы:**

Экспериментально изучены физико-химические и оптические свойства легкоплавкого расплава органической соли ацетилсалицилата антипириния ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Образование ионного ассоциата в результате взаимодействия антипириния и ацетилсалициловой кислоты подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Для реализации метода «введено — найдено» в модельных системах «водный раствор ртути (II) в децимолярной хлороводородной кислоте — антипирин — ацетилсалициловая кислота» разработана методика реэкстракции ртути из органической фазы.

Методом «введено — найдено» на модельных кислых хлоридных растворах показана эффектив-

ность извлечения ртути (II) ацетилсалицилатом антипириния.  $R = (99,8 \pm 0,1)\%$  и  $D = (9,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$  свидетельствуют о количественном извлечении ртути (II) после однократной экстракции.

Эффективность экстракции Hg (II) расплавом ацетилсалицилата антипириния (0,25 г) из 5 мл хлоридного раствора

№	Введено, мкг Hg	Найдено, мкг Hg		R, %	D
		ОФ (реэкстракт)	ВФ		
1	25,00	24,94	0,065	99,8	$9,6 \cdot 10^3$
2		24,93	0,068	99,7	$9,2 \cdot 10^3$
3		24,94	0,062	99,8	$1,0 \cdot 10^4$
				$99,8 \pm 0,1$	$(9,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$

Молярное соотношение реагентов 1:1. Отношение объемов водной и органической фаз 25

## Библиографический список

1. Золотов Ю. А. Ионные жидкости // Журнал аналитической химии. — 2012. — Т. 67, № 5.
2. Шпенглер А. А., Темерев С. В. Распределение ртути (II) в системе вода — антипирин — ацетилсалициловая кислота // Известия Алтайского государственного университета. — 2011. — № 3/2(71).
3. 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).
4. Rodicker H. Analytische Chemie. — Leipzig, 1964. — Bd. 1.
5. Трофимов Н. В. Органические реагенты в аналитической химии // Межвуз. сб. науч. тр. — Пермь, 1981.
6. Wilken R. D. Analysis of mercury — species in sediments // NATO ASI Series, 1990, Vol. G23 / ed. by J. A. C. Broekaert, S. Gucer, F. Adams. — Berlin,