

УДК 543

## ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ КАДМИЯ, СВИНЦА, КОБАЛЬТА, МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

С.В. Смирнова, В.Е. Баулин\*, И.И. Торочешникова, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии; e-mail: sv\_v\_smirnova@mail.ru)

Изучена экстракция ионов кадмия(II), свинца(II), кобальта(II), меди(II) и цинка(II) в ионные жидкости N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) и салицилат триоктилметиламмония (TOMAS). Кадмий(II), свинец(II), медь(II) в TOALS и медь(II) в TOMAS извлекаются количественно из нейтральных и слабощелочных растворов в отсутствие дополнительных реагентов. Исследовано влияние состава водной и органической фаз, а также времени контакта фаз на экстракцию металлов.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, экстракция ионов металлов.

Исследования последних двух десятилетий показали, что ионные жидкости (ИЖ) являются высокоэффективными экстракционными растворителями, способными заменить традиционные несмешивающиеся с водой органические разбавители [1–3]. Привлекательно необычное сочетание физико-химических свойств ИЖ: низкое давление пара, высокая термическая и химическая стабильность, негорючесть, низкая (по сравнению с традиционными растворителями) токсичность. Варьируемые подбором катиона и аниона плотность, вязкость, полярность, смешиваемость с водой и другими растворителями позволяют выбирать ИЖ с требуемыми свойствами для конкретной аналитической задачи.

Довольно широко ИЖ используют для экстракции ионов металлов. Можно отметить два основных направления в этой области. Во-первых, ИЖ могут служить разбавителями для обычных экстракционных реагентов [4–6]; во-вторых, ИЖ сами могут выступать в роли комплексообразующего реагента благодаря наличию комплексообразующих групп (функционализированные ИЖ [7–10]). Нужно отметить, что ИЖ с комплексообразующими группами в катионной части (например, в катионе имидазолия) относительно дороги и сложны для синтеза, что ограничивает возможность их применения.

Несмотря на многообразие ИЖ, используемых для экстракции металлов, их практическому применению по-прежнему препятствуют дороговизна и недоступность функционализированных ИЖ, ограниченный ассортимент

анионов, образующих гидрофобные ИЖ, недостаточно низкая растворимость ИЖ в воде (она вызывает потери ИЖ в процессе экстракции и загрязнение водных фаз).

Возможной альтернативой распространенным сегодня ИЖ являются ионные жидкости, содержащие анионы, способные проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам металлов [11–13]. Мы синтезировали и исследовали ИЖ на основе анионов карбоновых кислот: салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) и N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS). Эти ИЖ характеризуются хорошей биоразлагаемостью и содержат нетоксичные анионы. Они легко доступны, относительно дешевы (по сравнению с типичными фторированными и функционализированными ИЖ), синтез их несложен. Отличительной особенностью этих ИЖ является то, что они не смешиваются с водой и крайне мало растворимы в ней. Так, растворимость в воде TOALS и TOMAS составляет  $(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  М [14] и  $(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$  М [11] соответственно. В то же время эти ИЖ содержат большое количество растворенной воды (после насыщения 13,8 и 4,8 мас.% для TOALS и TOMAS соответственно) и, следовательно, являются гидрофильными. Таким необычным сочетанием гидрофильных и гидрофобных свойств можно объяснить высокую экстрагирующую способность TOALS и TOMAS по отношению к водорастворимым органическим реагентам, таким как нитрозо Р-соль, Арсеназо III и др., а также их комплексам с ионами металлов [15].

\*Институт физиологически активных веществ РАН.

Ионные жидкости TOALS и TOMAS содержат координационно-активные анионы, N-лауроилсаркозинат и салицилат, что делает их не просто инертными растворителями, но еще и комплексообразующими реагентами (экстрагентами), по крайней мере, по отношению к ряду металлов. Поскольку реагент является составной частью растворителя, его концентрация весьма высока. Недавно было продемонстрировано, что эффективность экстракции ионов железа(III), меди(II) и никеля(II) в TOMAS коррелирует с константами устойчивости салицилатных комплексов указанных металлов [11].

В данной работе мы исследовали экстракционную способность TOALS и TOMAS по отношению к ряду тяжелых металлов в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов.

### Экспериментальная часть

**Растворы и реагенты.** Для получения ИЖ использовали следующие исходные вещества и растворители: N-лауроилсаркозинат натрия (98%, «Sigma»), тетраоктиламмоний бромид (98%,

«Sigma»), Aliquat®336 (хлорид триоктилметиламмония, «Aldrich»), салицилат натрия (USP, «Panreac»), бензол («ч.д.а.»), хлороформ («ч.д.а.»).

Водные растворы солей металлов для экстракции готовили разбавлением стандартных растворов 1,00 г/л («Inorganic Ventures», США) деионизованной водой, очищенной на установке «Millipore» (Франция; удельное сопротивление не ниже 18,2 МОм·см) с добавлением конц. HCl до конечной концентрации 0,1 М.

Для установления требуемого значения pH водных фаз применяли растворы HCl и NaOH. Все используемые в работе реативы и растворители были квалификации не ниже «ч.д.а.».

**Оборудование.** Концентрацию металлов в водной фазе определяли на спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Agilent ICP-OES 5100 SVDV» в варианте аксиального обзора плазмы («Agilent Technologies», Австралия). Подробные характеристики прибора представлены в табл. 1. Программное обеспечение Agilent ICP Expert II.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР получены в среде дейтерированного хлороформа с тетраметилхлор-

Т а б л и ц а 1

Характеристики ИСП–АЭС для определения элементов

Параметр	Значение
Мощность генератора, кВт	1,4
Плазмообразующий поток, л/мин	14
Аксиальный поток, л/мин	1,1
Поток распылителя, л/мин	0,9
Задержка подхода образца, с	12
Насос, об/мин	12
Задержка на стабилизацию, с	20
Реплика, время чтения, с	20
Репликации	2
Спектральные линии, нм	Cd (214.439; 226.502; 228.802) Cu (324.754; 327.395) Pb (220.353) Zn (213.857) Co (228.615; 238.892)
Конфигурация линии подачи образца	Стеклянная двухпроходная распылительная камера, пятиканальный перистальтический насос, стеклянный небулайзер, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2,4 мм), ручная подача образца

силаном в качестве внутреннего стандарта на ЯМР-спектрометре «Bruker-DPX-200» (200 МГц, «Bruker Daltonics», США). Масс-спектры получены на спектрометре MALDI-TOF-MS «Ultraflex» в режиме регистрации положительных ионов («Bruker Daltonics», США). В качестве матриц использованы 2,5-диоксибензойная и 4-гидроксибензойная кислоты. Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре «pH-410» («Аквилон», Россия) со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Центрифугирование проводили на центрифуге «EBA-20» («Hettich», Германия). Использовали стеклянные и пластиковые пробирки емкостью 10 мл.

**Синтез ионных жидкостей.** Салицилат триоктилметиламмония (ТОМАС) синтезировали по методике, предложенной нами ранее [11]. Для получения N-лауроилсаркозината тетраоктиламмония (ТОАЛС) использовали следующую модификацию предложенной ранее методики [16]: 100 г (0,18 моль) бромид тетраоктиламмония растворяли в 250 мл бензола, к раствору добавляли 61 г N-лауроилсаркозината натрия (0,21 моль, 10%-й молярный избыток), растворенного в 500 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали в течение 22 ч при комнатной температуре, после чего органический слой отделяли на делительной воронке. Водную фазу трижды экстрагировали 100 мл бензола. Экстракт объединяли с органической фазой и промывали 5 раз порциями по 500 мл дистиллированной воды. Бензол отгоняли на ротаторном испарителе, полученную жидкость сушили при пониженном давлении в течение 4 ч ( $80 \pm 5^\circ\text{C}$ , 10 Торр). После охлаждения до комнатной температуры получали прозрачную вязкую жидкость желтоватого цвета (84,8 г). Выход 62,0%. Ионная жидкость охарактеризована методами  $^1\text{H}$  ЯМР и MALDI-TOF-MS.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.90 (м, 15H,  $4\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2\text{MCH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.29 (м, 56H,  $4\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.65 (м, 10H,  $4\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 2.34 (м, 2H,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 2.98 (с, 2H,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3.08 (с, 1H,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3.34 (м, 8H,  $4\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ), 3.86 (с, 1.4H,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3.97 (с, 0.6H,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}$ ). Отношение  $m/z$ , определенное методом MALDI-TOF-MS, составило 734,73 (расчетное значение  $m/z$  для  $\text{C}_{47}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_3$  составило 734,73);  $T_{\text{пл}} = 26,5 \pm 0,5$ ; плотность  $0,924 \text{ г/см}^3$ .

**Экстракция металлов в ионные жидкости.** Экстракцию металлов в ИЖ проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках на 10 мл при температуре  $21 \pm 3^\circ\text{C}$ . Соотношение объемов водной и органической фаз в экспериментах по экстракции металлов в ионные жидкости составляло 10:1. В случае экстракции в раствор ионной жидкости в органическом растворителе соотношение водной и органической фаз составляло 1:1. В пробирки помещали необходимое количество водного раствора исследуемого металла, устанавливали нужное значение pH с помощью растворов HCl и NaOH. К водной фазе добавляли ионную жидкость, предварительно уравновешенную с водой в течение 1 ч, и встряхивали на перемешивающем устройстве в течение времени, которое необходимо для установления экстракционного равновесия. После центрифугирования фазы разделяли. Измеряли pH водных фаз после экстракции. Контроль за содержанием исследуемых металлов осуществляли по водной фазе методом ИСП-АЭС (содержание металла в органической фазе определяли по разности).

### Результаты и их обсуждение

Количественная экстракция кадмия(II), свинца(II), меди(II) в ТОАЛС и меди(II) в ТОМАС осуществляется из нейтральных и слабощелочных растворов в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов. Экстракция цинка(II) в ТОАЛС близка к количественной, хотя и в достаточно узком интервале pH (~8) (рис. 1, 2). Кобальт(II) не экстрагируется в исследуемые ИЖ. Для кадмия, свинца и цинка вид pH-зависимостей имеет сложный характер: металлы извлекаются как из нейтральных и слабощелочных растворов при  $\text{pH} \geq 6$ , так и из кислых сред (HCl) при  $\text{pH} \leq 2$ . Однако между этими областями (в интервале pH 3–5) наблюдается отчетливый минимум, хотя для кадмия и здесь извлечение вполне заметно. Очевидно, что при извлечении из кислых растворов и щелочных реализуются разные механизмы экстракции.

На примере экстракции кадмия в ТОАЛС подробно исследовали экстракцию металлов из нейтральных и слабощелочных растворов. При  $\text{pH} > 5$  извлечение металла закономерно растет по мере увеличения pH, а затем выходит на плато. Такая зависимость обычна для экстракции комплексообразующими реагентами, отщепляющими протон(ы) при взаимодействии с металлом и образовании экстрагирующегося комплекса. В этом случае тангенс угла наклона участка роста зависимости  $\lg D_M = f(\text{pH})$  численно равен чис-

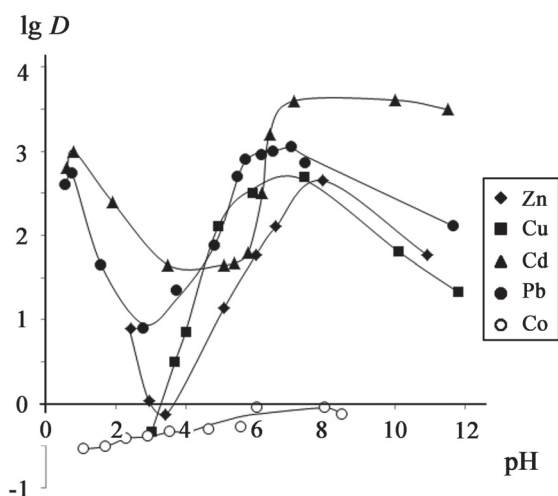


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ионов металлов в системе TOALS–вода от pH ( $c_{Cd} = 1,0$  мг/л,  $c_{Zn} = 1,0$  мг/л,  $c_{Pb} = 1,0$  мг/л,  $c_{Cu} = 0,25$  мг/л,  $c_{Co} = 1,0$  мг/л,  $V_o = 0,4$  мл,  $V_b = 4,0$  мл)

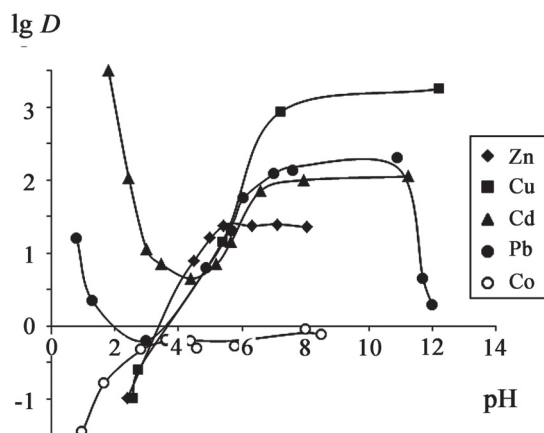


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения ионов металлов в системе TOMAS–вода от pH ( $c_{Cd} = 1,0$  мг/л,  $c_{Zn} = 1,0$  мг/л,  $c_{Pb} = 1,0$  мг/л,  $c_{Cu} = 0,25$  мг/л,  $c_{Co} = 1,0$  мг/л,  $V_o = 0,4$  мл,  $V_b = 4,0$  мл)

лу отщепляющихся протонов, а выход на плато связан с полной диссоциацией реагента. Однако N-лауроилсаркозинат, выполняющий, вероятно, роль комплексообразующего реагента, изначально присутствует в ионной жидкости уже в анионном, диссоциированном виде (т.е. отсутствует прогрессирующая диссоциация комплексообразующего реагента с увеличением pH). Можно предположить, что при контакте с кислыми водными растворами происходит протонирование аниона ИЖ, т.е. имеет место вклад протолитического равновесия анион/сопряженная кислота. Однако соответствующая константа равновесия представляется недостаточно высокой. Значение  $pK_a$  для N-ацетилглицина (аналога N-лауроилсаркозиновой кислоты) составляет 3,43 [17]. Приведенная величина  $pK_a$ , очевидно, слишком мала, чтобы можно было объяснить

появление участка роста на экстракционной зависимости при pH 5,5–7,0.

Увеличение извлечения кадмия с ростом pH можно объяснить вкладом другого pH-зависимого процесса, т.е. участием в экстракционном равновесии иной частицы, концентрация которой растет вместе с pH. Из присутствующих в рассматриваемой двухфазной системе компонентов наиболее вероятным кандидатом представляется гидроксил-ион. Экстракцию гидроксилсодержащих комплексов металлов в органические растворители обычно считают маловероятной. Однако в случае ионной жидкости – достаточно полярной (заметьно более полярной, чем хлороформ или тем более углеводородные разбавители) и содержащей значительное количество растворенной воды (более 13 мас.%) – допустить существование гидроксиформ в органической фазе вполне возможно. Заметим, что тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_M = f(\text{pH})$  в интервале pH от 5,0 до 7,0 близок к 1 (практически для всех металлов). Это означает, что на один извлекающийся ион металла приходится один гидроксил-ион. Поскольку ион кадмия двухзарядный, при переходе его в органическую фазу нужен как минимум еще один анион, притом такой, концентрация которого не зависит от pH в рассматриваемом интервале кислотности. Таким анионом может служить уже обсуждавшийся анион ИЖ, N-лауроилсаркозинат или хлорид, вводимый с ионом металла, а в кислых средах и с соляной кислотой, использованной для регулирования pH. Для проверки этих возможностей было изучено влияние концентрации хлорида и N-лауроилсаркозината на коэффициент распределения металла при pH 5–6.

Влияние хлорид-иона на экстракцию кадмия из нейтральных растворов действительно имеет место: наблюдается рост степени извлечения металла при увеличении концентрации хлорида; значения  $\lg D_{Cd}$  составляет 2,8; 3,1 и 4,0 при концентрации хлорида  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  М соответственно, причем тангенс угла наклона соответствующей билогарифмической зависимости близок к единице. Таким образом, вероятно участие в экстракции кадмия (при pH 5–6) одного хлорид-иона.

Поскольку концентрация аниона ИЖ в ионной жидкости постоянна (и велика), для проверки влияния N-лауроилсаркозината исследовали экстракцию кадмия растворами ИЖ разной концентрации в инертном разбавителе – толуоле. Оказалось, что с увеличением концентрации ИЖ в толуоле степень извлечения металла возрастает, причем тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_M = f(c_{ИЖ})$  близок к единице; что свидетель-

ствуем о вхождении одного аниона ИЖ в экстрагируемое соединение.

Таким образом, показано, что, во-первых, экстракция кадмия зависит от pH; эта зависимость может объясняться участием в экстракции гидроксил-иона (один гидроксил на один ион металла). Во-вторых, экстракция зависит от концентрации хлорид-иона (соотношение хлорид:кадмий = 1:1); в-третьих, экстракция зависит от концентрации N-лауроилсаркозината (вероятно участие аниона ИЖ в экстракции при соотношении анион:металл = 1:1).

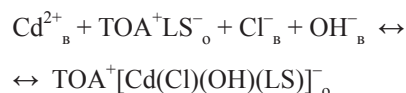
Для подтверждения этих выводов получены насыщенные ионом кадмия экстракты в TOALS и проведен их анализ. Содержание кадмия в экстрактах контролировали по убыли концентрации в водных растворах. Содержание C, H, N и Cl определяли элементным анализом экстрактов. Экстракты получали, извлекая кадмий из водных растворов с концентрацией 0,1 и 0,2 М в ионную жидкость TOALS ( $V_o = 1,00$  мл;  $V_b = 10,00$  мл; pH (после экстракции) = 6,0). Степень извлечения кадмия из 0,1 и 0,2 М растворов хлорида кадмия составила 82,3 и 48,5% соответственно. Эти значения отвечают практически стехиометрическому насыщению TOALS металлом (1 мл экстрактов содержит 0,082 и 0,097 мМ кадмия на 1,1 мМ TOALS). Заметим, что сам по себе этот факт косвенно подтверждает участие аниона ИЖ в экстракции, причем в соотношении анион:металл = 1:1.

Рассчитанное по данным элементного анализа (табл. 2) соотношение элементов C:H:N:Cl:Cd составило 48:106:2:1:1 для первого экстракта и 47:105:2:1:1 – для второго.

Брутто-формула TOALS –  $C_{47}H_{96}N_2O_3$ , что отвечает соотношению C:H:N = 47:96:2. Как видно, в экстракте на один катион и один анион ИЖ приходится один ион кадмия и один ион хлорида, что согласуется с приведенными выше равновесными данными. Обращает на себя внимание то, что такая комбинация имеет нескомпенсированный заряд +1, что подразумевает присут-

ствие дополнительного иона, не содержащего C, N, Cl, Cd, но, возможно, содержащего водород (элементный анализ показывает «избыток» содержания водорода). Это полностью согласуется со сделанным по равновесным данным предположением об участии в экстракции гидроксил-иона. Остающийся «дефект» массы и все еще несколько завышенное (по сравнению с чистой ИЖ) содержание водорода, наиболее вероятно, связаны с присутствием в экстрактах воды.

С учетом состава экстрактов и приведенных выше равновесных данных экстракционное равновесие можно выразить так:



Здесь индексы «в» и «о» означают водную и органическую фазы соответственно; TOA – тетраоктиламмоний, LS – N-лауроилсаркозинат. Состав комплекса металла указан с точностью до возможного присутствия координированных молекул воды.

Отметим, что приведенная схема не является единственно возможной и нуждается в дополнительном прямом подтверждении.

Характер pH-зависимости не меняется при варьировании концентрации кадмия в интервале от 1,0 до 10,0 мг/л, что указывает на сохранение механизмов экстракции. В диапазоне концентраций от 1,0 мг/л до 1,0 г/л извлечение постоянно (исследовано при pH 6), при дальнейшем увеличении концентрации извлечение заметно ухудшается, что связано с исчерпанием экстракционной емкости ИЖ.

Исследование экстракции кадмия из кислых (хлоридных) растворов показало, что извлечение кадмия растет по мере снижения pH от 4 до 2. Можно полагать, что этот рост связан не с увеличением концентрации ионов гидроксония, а с параллельным увеличением концентрации хлорид-иона (для создания pH использовали соляную

Т а б л и ц а 2

**Результаты элементного анализа экстрактов (исходная концентрация кадмия(II) в водном растворе 0,1 М (1) и 0,2 М (2),  $V_{TOALS} = 1,00$  мл;  $V_b = 10,00$  мл; pH 6,0), ( $n = 2$ )**

Экстракт	Содержание элементов, %				
	C	H	N	Cl	Cd*
1	64,04	11,77	3,18	3,92	12,85
2	59,90	11,32	3,07	4,36	12,03

\*Вычислено по массе экстракта и Cd(II), перешедшего в ИЖ.

Т а б л и ц а 3

Экстракция ионов металлов (1,0 мг/л) в TOALS и TOMAS ( $V_o:V_v = 1:10$ )

Металл	Экстракция в TOALS		Экстракция в TOMAS		Время достижения экстракционного равновесия, мин
	pH	log D	pH	log D	
Cd(II)	6,4–11,5	3,5	6,6–8,0	2,0	15
Pb(II)	5,5–7,5	2,9	7,0–10,9	2,2	15
Cu(II)	5,9–7,4	2,6	7,0–11,8	3,0	30
Zn(II)	7,9	2,6	5,4–8,1	1,4	20
Co(II)	2,0–8,3	-0,3	3,0–8,4	-0,3	30

кислоту). Исследование влияния добавки хлорид-иона на экстракцию металла при  $pH < 2$  показало, что увеличение концентрации хлорид-иона заметно улучшает экстракцию. Коэффициент распределения кадмия увеличивается более чем на порядок ( $\lg D_{Cd} = 3,7$ ) в присутствии избытка хлорид-иона ( $c_{Cl^-} = 0,1$  М,  $pH 2$ ) по сравнению с экстракцией кадмия из солянокислых растворов ( $\lg D_{Cd} = 2,4$ ;  $pH 2$ ) в отсутствие избытка хлорид-иона.

Хорошо известна склонность кадмия к образованию анионных галогенидных комплексов, которые способны экстрагироваться (в присутствии крупных катионов-партнеров, например тетраалкиламмония) в сравнительно полярные органические растворители [18, 19]. В случае ионной жидкости нет необходимости во введении специального катиона-партнера – эту роль успешно может играть тетраоктиламмонийный катион самой ионной жидкости. Иными словами, вероятно извлечение анионных хлоридных комплексов кадмия по механизму ионного обмена; при этом хлорокадматные анионы должны переходить в фазу ионной жидкости, а стехиометрическое количество аниона ИЖ – в воду (возможной альтернативой является извлечение нейтральных частиц металлокомплексной кислоты).

Зависимость экстракции кадмия(II) в ионную жидкость TOMAS от  $pH$  в целом сходна с аналогичной зависимостью для экстракции в TOALS. В кислой области, вероятно, имеет место извлечение хлоридных комплексов металла, а в нейтральной/щелочной – более сложных комплексов, включающих анион ИЖ. Следует отметить, что в данном случае участок роста степени извлечения от  $pH$  в «правой» области ( $pH > 5$ ) обусловлен не только участием в экстракции гидроксил-иона. Салицилат-ион входит в состав ИЖ TOMAS в однократно диссоциированном виде; его диссоциацией по второй ступени при взаимодействии с ме-

таллом (как было показано ранее для экстракции железа(III) в TOMAS [11]) можно объяснить вид  $pH$ -зависимости.

Общий вид зависимостей степени извлечения свинца, меди, цинка в TOALS и TOMAS от  $pH$  аналогичен описанному для кадмия(II). Значения коэффициентов распределения металлов при оптимальном значении  $pH$  представлены в табл. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени контакта фаз изучена при  $pH 6,5–7,0$  (рис. 3). Время достижения экстракционного равновесия составляло от 15 до 30 мин в зависимости от природы извлекаемого металла.

Для всех исследуемых металлов тангенсы углов наклона прямолинейных участков в «правой» области  $pH$ -зависимостей ( $pH 4,5–6,0$ ) близки к 1. Как и в случае кадмия, можно предположить, что этот участок роста объясняется участием в экстракции гидроксил-иона.

Аналогичным образом, зависимость степени извлечения металла от концентрации аниона ИЖ

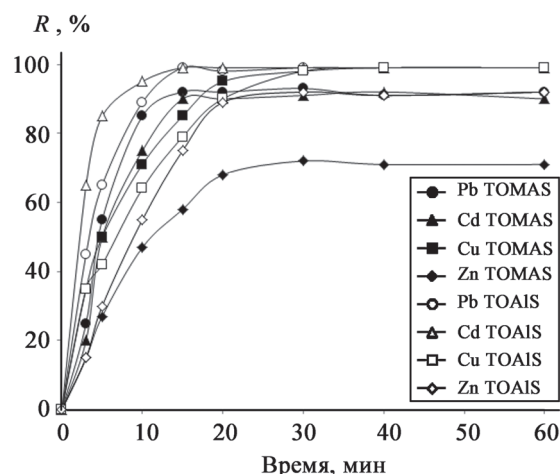


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов в ИЖ от времени контакта фаз ( $c_{Cd} = 1,0$  мг/л,  $c_{Zn} = 1,0$  мг/л,  $c_{Pb} = 1,0$  мг/л,  $c_{Cu} = 0,25$  мг/л,  $c_{Co} = 1,0$  мг/л,  $V_o = 0,4$  мл,  $V_v = 4,0$  мл,  $pH 6,5–7,0$ )

(получена с использованием растворов ИЖ в инертном разбавителе, толуоле; pH 5) прямо указывает на участие и N-лауроилсаркозината в экстракции. Значения тангенса угла наклона соответствующих зависимостей в координатах  $\lg D = f(\lg c_{\text{TOALS}})$  близки к единице (для всех изученных металлов). Это свидетельствует о том, что в экстрагируемый комплекс входит один анион ИЖ. Что касается извлечения из сильноокислых

растворов, естественно предположить, что, как и в случае кадмия, для свинца и цинка имеет место извлечение хлоридных комплексов металла.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук В.М. Егорову за вклад в разработку методов синтеза ионных жидкостей, А.Г. Буяновской за проведение элементного анализа, а также студентке химического факультета А.Е. Рожковой за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00740).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2047.
2. Stojanovic A., Keppler B.K. // Sep. Sci. Technol. 2012. Vol. 47. P. 189.
3. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Egorov V.M. / Liquid-Liquid Extraction of Organic Compounds, in: Ionic Liquids in Chemical Analysis. Ed. by Mihkel Koel. CRC Press, USA. 2008. P. 243.
4. Wei G-T., Yang Z., Chen C-J. // Anal. Chim. Acta. 2003. Vol. 488. P. 183.
5. Visser A.E., Swatloski R.P., Griffin S.T., Hartman D.H., Rogers R.D. // Sep.Sci. Technol. 2001. Vol. 36. P. 785.
6. Kidani K., Hirayama N., Imura H. // Anal. Sci. 2008. Vol. 24. P. 1251.
7. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J.H., Rogers R.D. // Sci. Technol. 2002. Vol. 36. P. 2523.
8. Harjani J., Friscic T., MacGillivray L. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2008. Vol. 34. P. 4595.
9. Reyna-González J.M., Torriero A.A.J., Siriwardana A.I., Burgar I.M., Bond A.M. // Anal. Chem. 2010. Vol. 82. P. 7691.
10. Mohapatra P.K., Sengupta A., Iqbal M., Huskens J., Verboom W. // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 3230.
11. Egorov V.M., Djigailo D.I., Momotenko D.S., Chernyshov D.V., Torocheshnikova I.I., Smirnova S.V., Pletnev I.V. // Talanta. 2010. Vol. 80. P. 1177.
12. Kogelnig D., Stojanovic A., Galanski M., Groessl M., Jirsa F., Krachler R., Keppler B.K. // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. P. 2782.
13. Sun X., Ji Y., Hu F., He B., Chen J., Li D. // Talanta. 2010. Vol. 81. P. 1877.
14. Шведене Н.В., Краснов С.А., Немилова М.Ю., Григорьева А.В., Сотнезова К.М., Плетнев И.В. // Журн. аналит. химии. 2012. Vol. 67. С. 1.
15. Smirnova, S.V., Samarina, T.O., Pletnev, I.V. // Anal. Methods. 2015. Vol. 7. P. 9629.
16. Торохин А.А., Егоров В.М., Торочешникова И.И., Большов М.А., Серегина И.Ф., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. /Тез. докл. конф. «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Клязьма, 2010. С. 296.
17. Bunting J.W., Thong K. M. // J. Chem. 1970. Vol. 48. P. 1654.
18. El-Wakil A.M., Farag A.B., Ez-Eldin A.Kh. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1982. Vol. 311. P. 522.
19. Sato T., Shimomura T., Murakami S., Maeda T., Nakamura T. // Hydrometallurgy. 1984. Vol. 12. P. 245.

Поступила в редакцию 07.05.15

## EXTRACTION OF CADMIUM, LEAD, COBALT, COPPER AND ZINC FROM AQUEOUS SOLUTIONS INTO HYDROPHOBIC-HYDROPHILIC IONIC LIQUIDS

S.V. Smirnova, V.E. Baulin, I.I. Torocheshnikona, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

**Extraction of cadmium(II), lead(II), cobalt(II), copper(II) and zinc(II) into ionic liquids tetraoctylammonium N-lauroyl sarcosinate (TOALS) and trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS) was studied. Cadmium(II), lead(II), copper(II) in TOALS and copper(II) in TOMAS are extracted quantitatively from neutral and slightly alkaline solutions in the absence of additional reagents. Effect of the composition of aqueous and organic phases, the contact time on the extraction of metals was investigated.**

**Key words:** ionic liquids, solvent extraction of metal.

**Сведения об авторах:** Смирнова Светлана Валерьевна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (sv\_v\_smirnova@mail.ru); Баулин Владимир Евгеньевич – вед. науч. сотр. Института физиологически активных веществ РАН, докт. хим. наук; Торочешникова Ирина Ивановна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (ivanovark@mail.ru); Плетнев Игорь Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (pletnev@analyt.chem.msu.ru).