

УДК 543

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНА В ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

С.В. Смирнова, Т.О. Самарина, Д.В. Ильин, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии; e-mail: sv_v_smirnova@mail.ru)

Изучено распределение 4-(2-пиридилазо)резорцина ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М) в системах N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) – вода и салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) – вода. Показано, что коэффициент распределения ПАР не зависит от ионного состояния реагента в водном растворе в интервале pH 2,3–11,8; значения lg *D* составили 3,5 и 3,7 (*V*_о:*V*_в = 1:20) для TOALS и TOMAS соответственно. Определены условия количественной экстракция ионов кадмия(II), свинца(II), кобальта(II), меди(II) и цинка(II) в TOALS и TOMAS в присутствии 4-(2-пиридилазо)резорцина.

Ключевые слова: ионные жидкости, экстракция металлов, 4-(2-пиридилазо)резорцин.

Концентрирование и разделение ионов тяжелых металлов, содержащихся в водных растворах – важная аналитическая задача. Тяжелые металлы относятся к числу наиболее опасных компонентов, загрязняющих природную среду и оказывающих вредное воздействие на микроорганизмы, растения, животных и человека. Однако к тяжелым металлам относятся и многие жизненно необходимые элементы (медь, кобальт, цинк), которые, находясь в составе биокатализаторов и их активаторов, участвуют в биохимических процессах в организме человека. Их содержание не превышает микроколичеств.

Жидкостная экстракция, являющаяся простым и доступным методом концентрирования, по-прежнему востребована и перспективна в связи с высокими требованиями к чувствительности и правильности анализа, зависящей от возможности устранения матричного эффекта, а также обеспечения приемлемой стоимости анализа.

Особенное внимание в последнее десятилетие уделяется экстракционным методам, исключаяющим использование традиционных для экстракции токсичных, летучих, горючих и взрывоопасных органических растворителей, таких как бензол, хлороформ, гептан, диэтиловый эфир и др. Достойной заменой классическим органическим растворителям являются ионные жидкости. Исследования последних двух десятилетий показали, что ионные жидкости (ИЖ) являются высокоэффективными экстракционными растворителями для ионов металлов, органических и биологически важных соединений [1–3]. Ионные

жидкости уникальным образом сочетают свойства ионных соединений с сольватирующей способностью молекулярных растворителей. Кроме того, они, как правило, нелетучи, негорючи, термически и химически стабильны.

При экстракции ионов металлов из водных растворов ионные жидкости используют в качестве разбавителей комплексообразующих реагентов, таких как дитизон, теноилтрифторацетон, производные хинолина, макроциклические соединения и др. [4–6]. Кроме того, ИЖ сами могут выступать в роли комплексообразующего реагента при наличии комплексообразующих групп [7–13]. 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.

Недавно нами синтезированы и исследованы ИЖ на основе катионов четвертичного аммония и анионов карбоновых кислот – салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) и N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) [11]. Важно отметить, что эти ИЖ содержат доступные и относительно дешевые анионные компоненты – салицилат и N-лауроилсаркозинат, способные проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам металлов. Кроме того, они обладают уникальными свойствами – имеют крайне низкую растворимость в воде [11, 14], т.е. являются гидрофобными, но при этом характеризуются высоким содержанием воды (0,86 и 0,59 мольных долей для TOALS и TOMAS соответственно), а

следовательно, являются гидрофильными. Недавно была продемонстрирована способность предложенных ИЖ солиubilизировать водорастворимые аналитические реагенты [15], что может стать основой для создания экстракционных систем с реагентами, обычно не используемыми в экстракции с традиционными молекулярными растворителями.

В данной работе мы исследовали экстракцию ряда металлов в TOALS и TOMAS в присутствии водорастворимого реагента 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР). ПАР является неселективным реагентом, поскольку образует устойчивые водорастворимые комплексы со многими металлами. К достоинствам реагента относится широкий интервал оптимальных значений pH комплексообразования. Неселективность ПАР в сочетании с высокой чувствительностью реакций комплексообразования с ионами металлов может стать достоинством в случае проведения группового концентрирования. Следует отметить, что комплексы металлов с ПАР можно экстрагировать и в традиционные для экстракции растворители (например, в хлороформ), однако для этого требуется введение гидрофобных катионов-партнеров (например, дифенилгуанидиния, тетраалкиламмония, тетразолия и др.) [16–17].

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Ионные жидкости синтезировали по ранее предложенным методикам [11, 18]. Водные растворы солей металлов для экстракции готовили разбавлением стандартных растворов 1,00 г/л («Inorganic Ventures», США) деионизованной водой (очищена на установке «Millipore», Франция; удельное сопротивление не ниже 18,2 МОм·см) с добавлением конц. HCl до конечной концентрации 0,1 М.

Исходный $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина готовили по точной навеске препарата («Chemapol», Чехия), рабочие растворы – разбавлением исходного деионизованной водой. Для установления требуемого значения pH водных фаз использовали растворы HCl и NaOH. Все используемые в работе реактивы 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); программное обеспечение – Agilent ICP Expert II.

Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре «pH-410» («Аквилон», Россия) со стеклян-

ным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре «НІТАСНІ U-2900», используя стеклянные кюветы ($l = 1$ см). Центрифугирование проводили на центрифуге «ЕВА-20» («Hettich», Германия). Использовали стеклянные и пластиковые пробирки емкостью 10 мл.

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, при изучении распределения ПАР в ИЖ – 20:1. В пробирки помещали необходимое количество водного раствора исследуемого металла, устанавливали нужное значение pH с помощью растворов HCl и NaOH. При изучении экстракции металлов в присутствии комплексообразующего реагента к водной фазе добавляли раствор ПАР до конечной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М. К водной фазе добавляли ионную жидкость, которую предварительно уравнивали с водой в течение 1 ч, смесь встряхивали на перемешивающем устройстве до установления экстракционного равновесия. После центрифугирования фазы разделяли. Измеряли pH водных фаз после экстракции. Контроль за содержанием исследуемых металлов осуществляли по водной фазе методом ИСП–ОЭС (содержание металла в органической фазе определяли по разности).

Результаты и их обсуждение

Экстракция ионов металлов в ИЖ в присутствии комплексообразующего реагента 4-(2-пиридилазо)резорцина. Ионные жидкости TOALS и TOMAS содержат комплексообразующие анионы и способны эффективно экстрагировать некоторые металлы [11]. Экстракция не является селективной, а в некоторых случаях она недостаточно эффективна. Однако исследуемые ИЖ могут хорошо солиubilизировать комплексообразующие органические реагенты, в том числе и водорастворимые [15], а следовательно, могут использоваться для экстракции комплексов металлов с такими реагентами. Добавление группового реагента может позволить добиться высокой степени извлечения различных металлов. Исследовали возможность группового извлечения металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцином.

В первую очередь изучили распределение реагента в системах TOALS–вода и TOMAS–вода (рис. 1). ПАР ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М) количественно экстрагируется в широком интервале pH 2,3–11,8;

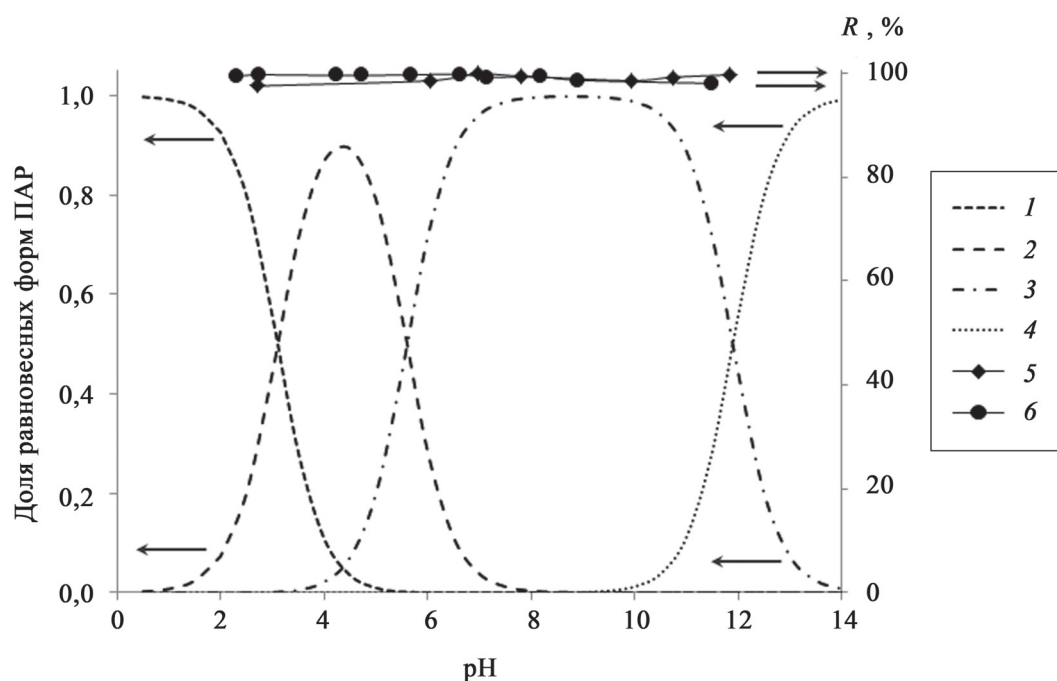


Рис. 1. Диаграмма распределения ионных форм (H_3R^+ , H_2R , HR^- , R^{2-} – катион, нейтральная молекула, однозарядный анион, двухзарядный анион PAR соответственно) и зависимость степени извлечения PAR в TOALS и TOMAS от pH: 1 – H_3R^+ , 2 – H_2R , 3 – HR^- , 4 – R^{2-} , 5 – PAR–TOALS, 6 – PAR–TOMAS ($c_{\text{PAR}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $V_0 = 0,2$ мл, $V_{\text{в}} = 4,0$ мл)

коэффициенты распределения ($\lg D$) составили 3,5 и 3,7 ($V_0:V_{\text{в}} = 1:20$) для TOALS и TOMAS соответственно. Примечательно, что степень извлечения PAR не зависит от его ионного состояния в водном растворе, а время достижения экстракционного равновесия не превышает 5 мин.

Для сравнения следует отметить, что PAR экстрагируется в молекулярные растворители (например, в хлороформ) только в нейтральной форме, при этом коэффициент распределения (D) низок, $n \cdot 10^1$ в узком диапазоне pH 3–5. В присутствии объемных гидрофобных катионов, таких как тетрафениларсоний или тетрафенилфосфоний, наблюдается ион-парная экстракция однозарядного аниона реагента (pH 3–10) [19]. Распределение PAR в системе имидазолиевая ИЖ – вода изучали в работе [20], авторы которой показали, что PAR экстрагируется в 1,3-диалкилимидазолиевые ИЖ предпочтительно в молекулярной форме. Практически количественную экстракцию PAR наблюдали в ИЖ тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия (в присутствии значительного количества высаливателя), однако время достижения экстракционного равновесия составляло не менее 40 мин.

Как видно, имидазолиевые ИЖ по своей экстрагирующей способности существенно уступают используемым в настоящей работе ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония и анионов кар-

боновых кислот. Водорастворимый реагент PAR извлекается количественно в TOALS и TOMAS в широком диапазоне pH независимо от его ионного состояния в отсутствие высаливающих агентов и противоионов. Все это создает предпосылки для эффективной экстракции комплексов металлов с PAR в ионные жидкости.

Влияние pH на экстракцию металлов в ИЖ в присутствии PAR представлено на рис. 2, 3. Как видно, в присутствии PAR ($1 \cdot 10^{-4}$ М) все исследованные металлы количественно экстрагируются в TOALS и TOMAS ($V_0:V_{\text{в}} = 1:10$) из водных растворов при pH > 5 (табл. 1). Экстракционное равновесие достигается менее чем за 15 мин. Примечательно, что экстракция кобальта, не извлекавшегося в ИЖ в отсутствие реагента, в присутствии PAR количественна в широком диапазоне значений pH (от 4 до 11) для обеих ИЖ (TOALS и TOMAS). Значения коэффициентов распределения кобальта ($\lg D$) составляют 2,5 и 3,0 (pH 6,5) для TOALS и TOMAS соответственно ($V_0:V_{\text{в}} = 1:10$). В этом случае, в отличие от экстракции в традиционные растворители, не требуется введения катионов-партнеров.

Значения тангенсов углов наклона билогарифмических зависимостей коэффициента распределения кобальта от концентрации PAR указывают, что соотношение $\text{Co(II)}:\text{PAR}$ в экстрагирующем соединении составляет 1:2. Для других метал-

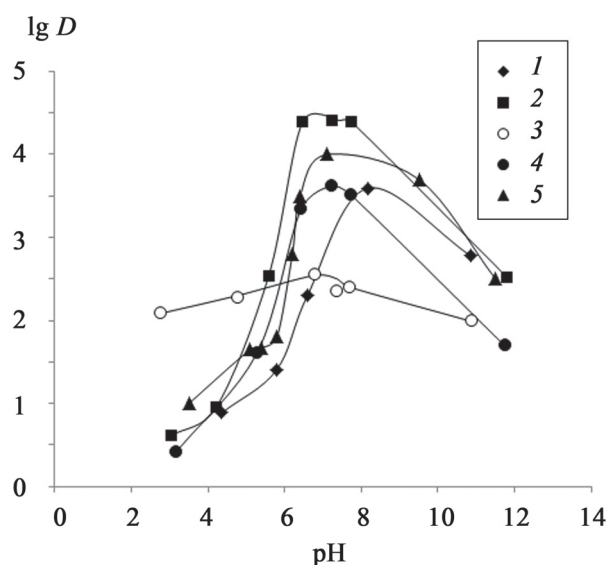


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения ионов металлов в системе TOALS–ПАР–вода от pH: 1 – Zn–ПАР, 2 – Cu–ПАР, 3 – Co–ПАР, 4 – Pb–ПАР, 5 – Cd–ПАР ($c_{Cd} = 1,0$ мг/л, $c_{Zn} = 1,0$ мг/л, $c_{Pb} = 1,0$ мг/л, $c_{Cu} = 0,25$ мг/л, $c_{Co} = 1,0$ мг/л, $c_{ПАР} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $V_0 = 0,4$ мл, $V_B = 4,0$ мл)

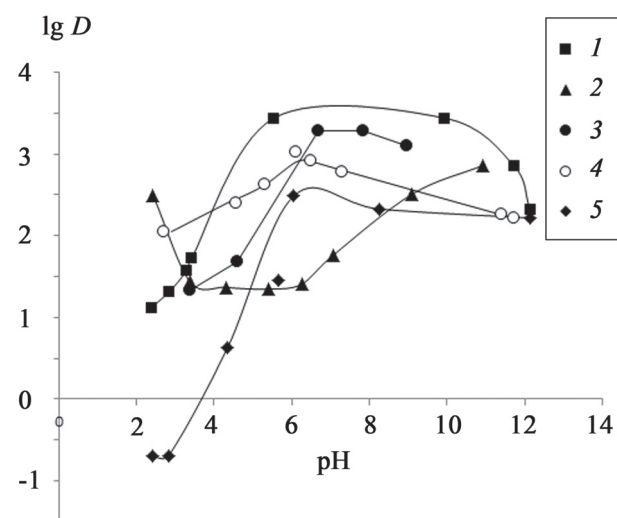


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения ионов металлов в системе TOMAS–ПАР–вода от pH: 1 – Cu–ПАР, 2 – Cd–ПАР, 3 – Pb–ПАР, 4 – Co–ПАР, 5 – Zn–ПАР, ($c_{Cd} = 1,0$ мг/л, $c_{Zn} = 1,0$ мг/л, $c_{Pb} = 1,0$ мг/л, $c_{Cu} = 0,25$ мг/л, $c_{Co} = 1,0$ мг/л, $c_{ПАР} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $V_0 = 0,4$ мл, $V_B = 4,0$ мл)

лов аналогичные зависимости не изучали, поскольку все изученные металлы за исключением кобальта в той или иной степени экстрагируются в ИЖ в отсутствие ПАР.

Следует отметить, что по сравнению с комплексообразованием металла и ПАР в водных растворах (оптимальные значения pH для Co и Cu, Zn, Cd составляют 6,0–9,0 и 9,5–11,0 соответственно [21]) комплексы металлов с ПАР в

ИЖ экстрагируются при более низких значениях pH. Это можно объяснить тем, что в водной фазе в оптимальных для комплексообразования условиях существуют комплексы состава MeL_2^{2-} (L – двухзарядный анион ПАР), а в ионную жидкость извлекаются, по-видимому, частично протонированные комплексы $MeHL_2^-$ и $Me(HL)_2$, образующиеся в более кислых растворах. Поскольку с ростом pH извлечение металлов в ИЖ в присутствии ПАР снижается незначительно, особенно для TOMAS, можно предположить, что в щелочных средах экстрагируются соединения MeL_2^{2-} .

Анионные комплексы металлов с ПАР (MeL_2^{2-}) экстрагировали в хлороформ в виде ионных ассоциатов с катионом четвертичного аммония (тетрадецилдиметилбензиламмония или цетилдиметилбензиламмония) [16, 17]. Очевидно, что в случае TOALS и TOMAS сам катион ионной жидкости (тетраоктиламмоний или триоктилметиламмоний) может выполнять функцию противоиона.

Таким образом, в отличие от экстракции в традиционные растворители экстракция водорастворимых комплексов металлов с ПАР в ионные жидкости является количественной и не требует дополнительных гидрофобных противоионов. Стоит отметить, что особенность исследуемых ИЖ – высокое содержание воды (13,2 и 4,8 мас.% для TOALS [14] и TOMAS [11] соответственно) – создает благоприятные условия для извлечения гидрофильных соединений, в том числе и водорастворимых комплексов металлов. Схожая ситуация имела место при экстракции комплексов металлов с ПАР в двухфазных водных системах на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) [22]. Экстрагирующая фаза ПЭГ, насыщенная водой, в некотором роде аналогична фазе ИЖ с высоким содержанием воды. Комплексы металлов с ПАР экстрагировали в системе ПЭГ–соль–вода без введения в систему дополнительных компонентов, но в присутствии значительных количеств высаливателя (14,1% $(NH_4)_2SO_4$). Коэффициент распределения Co ($1 \cdot 10^{-5}$ М), $\log D_{Co}$, составил ~2 в присутствии ПАР ($2,2 \cdot 10^{-2}$ М), для кадмия и цинка значения коэффициента распределения были ниже единицы.

Экстракционно-спектрофотометрическое определение кобальта (II) с ПАР в ионных жидкостях. Поскольку для ПАР свойственны высокая контрастность и высокая чувствительность реакции комплексообразования, на примере кобальта показана возможность экстракционно-спектрофотометрического определения металлов при помощи ИЖ TOALS и TOMAS. Максимум поглощения комплекса кобальта (II) с ПАР в ионных жидкостях наблюдается при

Т а б л и ц а 1

Экстракция ионов металлов (1,0 мг/л) в TOALS и TOMAS в присутствии ПАР(1·10⁻⁴М)
(V_о:V_в = 1:10)

Ион металла	Экстракция в TOALS		Экстракция в TOMAS	
	pH	lg D	pH	lg D
Cd	7,1	3,8	10,9	2,8
Pb	6,4	3,5	6,7	3,2
Cu	6,5	4,4	5,5	3,4
Zn	8,1	3,6	9,1	2,5
Co	6,8	2,5	6,1	3,0

Т а б л и ц а 2

Аналитические характеристики экстракционно-фотометрического определения Co(II) с ПАР и ИЖ
TOALS и TOMAS (l = 0,1 см)

Система	Диапазон определяемых концентраций, n × 10 ⁵ М	Уравнение ГТ	c _{min} , мкг/мл	ε·10 ⁻⁵ (516 нм)	s _r
Co(II)–ПАР–TOMAS	0,21–8,47	A = 1,68×10 ⁴ c + 0,053	0,049	1,15·10 ⁵	0,05
Co(II)–ПАР–TOALS	0,51–8,47	A = 2,56×10 ⁴ c + 0,006	0,032	1,43·10 ⁵	0,05

длине волны 516 нм, что соответствует максимуму поглощения этих комплексов в водных растворах. Значение молярного коэффициента поглощения комплекса Co(II) с ПАР в TOALS и TOMAS в два раза превышает соответствующее значение для водного раствора [23] (табл. 2). Зависимость поглощения (оптической плотности) органических фаз после экстракции при длине волны, соответствующей поглощению комплек-

са кобальта с ПАР (516 нм) от концентрации кобальта (II) в водной фазе, линейна в широком диапазоне концентраций (табл. 2), следовательно, экстракционно-фотометрический вариант можно использовать для определения кобальта. Преимуществом этого варианта по сравнению с определением в водных растворах является большая контрастность реакции и более высокая чувствительность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00012). Авторы выражают благодарность студенту химического факультета А.В. Шарову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stojanovic A., Keppler B.K. // Sep. Sci. Technol. 2012. Vol. 47. P. 189.
2. Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. // Anal. Bioanal. Chem. 2004. Vol. 378. P. 1369.
3. Dietz M.L., Dzielawa J.A. // Chem. Commun. 2001. Vol. 20. P. 2124.
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. N 10. P. 1251.
7. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J.H., Rogers R.D. // Sep. Sci. Technol. 2002. Vol. 36. P. 2523.
8. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29. P. 602.
9. Reyna-González J.M., Torriero A.A.J., Siriwardana A.I., Bugar I.M., Bond A.M. // Anal. Chem. 2010. Vol. 82. P. 7691.
10. Mincher M.E., Quach D.L., Liao Y.J., Mincher B.J., Wai C.M. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30. P. 735.

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. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Samarina T.O. / 5th Congress on Ionic Liquids. 2013 April 21–25, Algarve, Portugal.
16. Nonova D., Stoyanov K. // *Analyt. Chim. Acta*. 1982. Vol. 138. P. 321.
17. Nonova D., Pavlova S. // *Analyt. Chim. Acta*. 1981. Vol. 123. P. 289.
18. Смирнова С.В., Баулин В.Е., Торочешникова И.И., Плетнев И.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2016. Т. 57. № 1 (в печати).
19. Marić L., Široki M. // *Anal.Chim.Acta*. 1996. Vol. 318. P. 345.
20. Fan J., Fan Y., Zhang S., Wang J. // *Sep.Sci.Technol.* 2011. Vol. 46. P. 1172.
21. Мамулия С.Г., Пятницкий И.В., Коломиец Л.Л., Григалашвили К.И. // *ЖАХ*. 1980. Vol. 35. С. 1306.
22. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Воробьева Г.А., Стиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. 1988. Vol. 43. С. 37.
23. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1992. Vol. 33. С. 570.

Поступила в редакцию 07.05.15

SOLUBILIZATION OF 4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL IN HYDROPHOBIC-HYDROPHILIC IONIC LIQUIDS AND EXTRACTION OF THE HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

S.V. Smirnova, T.O. Samarina, D.V. Ilin, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

The distribution of 4-(2-pyridylazo)resorcinol ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ M) in the systems tetraoctylammonium N-lauroylsarcosinate (TOALS)–water and trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS) – water was studied. It is shown that the distribution coefficient of PAR was not depended on the ionic state of the reagent in aqueous solution at pH 2.3 – 11.8; lg *D* values were 3.5 and 3.7 (*V*₀:*V*_w = 1:20) for TOALS and TOMAS, respectively. The conditions for quantitative extraction of ions of cadmium(II), lead(II), cobalt(II), copper(II) and zinc(II) in TOALS and TOMAS in the presence of 4-(2-pyridylazo)resorcinol were determined.

Key words: ionic liquids, solvent extraction of metal, 4-(2-pyridylazo)resorcinol.

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); Самарина Татьяна Олеговна – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (samato13@mail.ru); Ильин Дмитрий Валерьевич – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (dmitriyilinmsu@gmail.com); Плетнев Игорь Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (pletnev@analyt.chem.msu.ru).