УДК 543.25

С.В. Темерев, Б.И.Петров, О.Б. Логинова

Экстракционная вольтамперометрия микроэлементов

Новые аналитические возможности экстракционной вольтамперометрии исследователи Оксфордского университета связывают с ионными жидкостями, являющимися фактически низкоплавкими ионными ассоциатами. Так, в докладе Р. Комптона такие системы на основе производных имидазолия, помещенные в апротонные растворители типа ацетонитрила или диметилформамида, приобретают уникальные коэффициенты диффузии [1, с. 5]. Такие «room temperature ionic liquids» (RTILs) позволяют улучшить широко известные амперометрические датчики Кларка для одновременного мониторинга атмосферного воздуха на содержание кислорода, диоксида углерода и аммиака.

В России заметные успехи достигнуты в Московском государственном университете профессором И.В. Плетневым с сотрудниками [2, с. 113; 3, с. 388], которые синтезировали гексафторфосфат метилбутилимидазолия. Такая ионная жидкость (ИЖ) позволяет количественно экстрагировать фенол и другие органические соединения. При всех неоспоримых преимуществах этих систем для экстракции электрохимические свойства их малоизучены, а электрохимические данные, накопленные в вольтамперометрии водных растворов микроэлементов, нельзя автоматически переносить на ионные жидкости.

Для преодоления этого недостатка нами выбраны расслаивающиеся системы *вода – производное пиразолона – органическая кислота*, в частности наиболее доступные твердые реагенты: антипирин и сульфосалициловая кислота – и исследованы на эффективность концентрирования ионов Hg, Cu, Pb, Cd, Zn в режиме in situ из природных вод. В случае ртути ее извлечение органической фазы системы апробировано из консервативных компонентов экосистем: твердой компоненты снежного покрова, почвы, речных взвесей и образцов речных и морских рыб. Такие экстракционные системы представляют собой нетипичные жидкие системы с расслаиванием на верхнюю фазу водного раствора и нижнюю, более плотную органическую по составу и ионную по форме образующихся при расслаивании гидрато-сольватов. Системы с производными пиразолона перспективны с позиций «зеленой» аналитической химии, поскольку вода служит единственным жидким компонентом расслаивающейся системы. При растворении твердых веществ – антипирина и сульфосалициловой кислоты в объекте анализа (водном растворе, содержащем малые количества ртути) происходит кислотно-основное взаимодействие между протонированным антипирином и анионами органической кислоты. Образующаяся органическая фаза, состоящая из ионного ассоциата сульфасалицилата антипириния и антипирина, в кислой среде извлекает из кислых хлоридных растворов гидроксохлориды ртути вследствие образования комплекса металла с ионной по природе и органической по составу жидкостью. Объем органической нижней фазы в представленной области составов химических реагентов изменялся от 1 до 3 мл, причем отклонение количеств реагентов от оптимальных соотношений вызывает при 25 °С нарушение условий жидкофазного расслаивания и приводит к формированию твердых фаз переменного состава (прозрачные кристаллы гидрато-сольватов).

При этом в качестве объектов анализа исследовали модельные водные растворы (HCl, NaCl, KSCN), образцы природных и снеговых вод, консервативные компоненты водных экосистем, биологические образцы на предмет подготовки образцов для анализа на ртуть. Проведенные исследования базируются на принципе Пирсона, согласно которому жесткие кислоты премущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями (табл. 1). Ртуть количественно извлекается в органическую фазу при подкислении природной воды, вероятно, в виде хлоридного комплекса

$$4H^+ + 4Cl^- + Hg(OH)_2 \rightarrow H_2HgCl_4 + 2H_2O.$$

Таблица 1

Классификация кислот и оснований по критерию жесткости

КИСЛОТЫ	ОСНОВАНИЯ
Жесткие	
H^+, Fe^{3+}, Ti(IV), VO^{2+}, WO^{4+}	F^-,OH^-, (=C=O)Ant
Промежуточные	
Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, AsH_3, Fe^{2+}	SO_3^{2-}
Мягкие	
Cd^{2+}, Hg^{2+}, I_2, CH_3Hg^+	R-SH, SCN^-, I^-, $^-$,(=C=S)Tiopirin

Далее хлоридный ацидокомплекс ртути взаимодействует с протонированным антипирином и встраивается при расслаивании в состав более плотной нижней фазы

$$HgCl_4^{2-} + 2H^+Ant \rightarrow 2(H^+Ant)\bullet HgCl_4^{2-}.$$

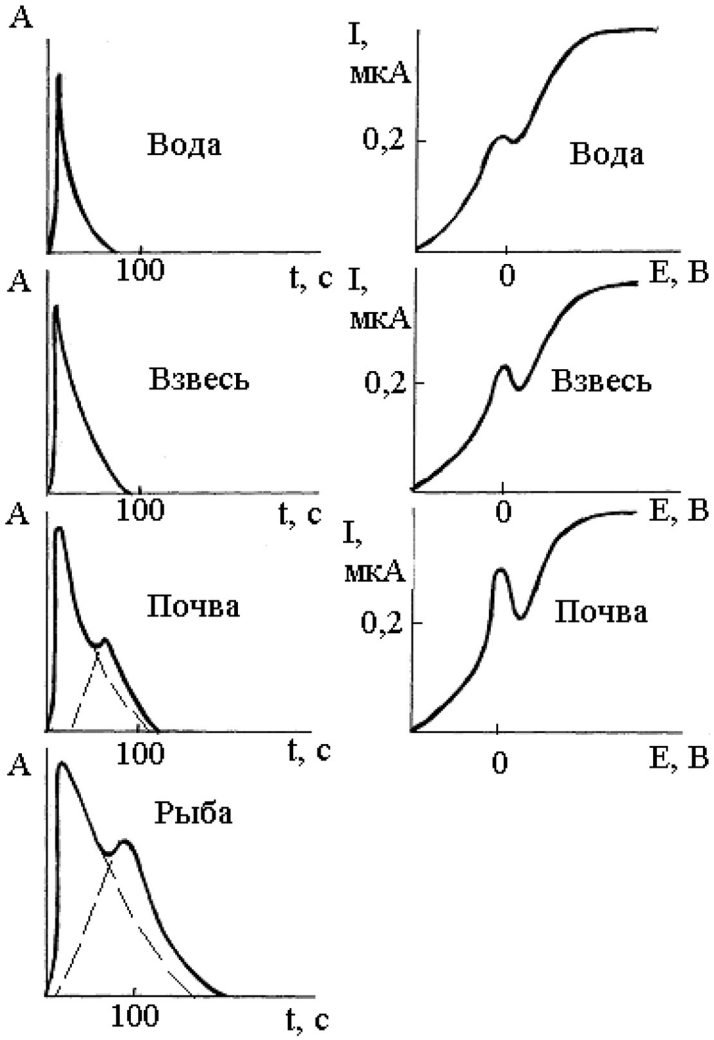
Ионный ассоциат сложного состава формируется в условиях значительной буферности системы *антипирин – сульфосалицилат антипириния*.

Метилртуть, как мягкая кислота, не извлекается в ионную органическую фазу. Такая обработка образцов биоты органической фазы расслаивающейся системы позволила оценить по разности концентраций общей и извлеченной органической фазой из твердых образцов ртути долю органических форм ртути в биологических образцах (рыбе, почве). Ранее [4, с. 1–6; 5, с. 199–202; 6, с. 108–119] извлечение Pb^{2+}, Cd^{2+}, как менее жестких кислот, реализовано с тиопирином – как более мягким основанием, чем антипирин. При этом на примере снежного покрова показано, что органические формы свинца также не переходили в жидкую органическую фазу расслаивающейся системы.

Ион кадмия, как мягкая кислота Пирсона, количественно экстрагируется из твердой фазы снега тиопирином, как мягким основанием Пирсона, по координационному механизму [4, с. 1–6].

Использование дополнительного электрохимического концентрирования аналита на поверхности графита в методе инверсионной вольтамперометрии в сочетании с ионной природой нижней фазы показывает существенные преимущества расслаивающихся систем. При анализе жидких образцов используются твердые реагенты, которые добавляют в аликвоту. Реализуется in situ режим извлечения в процессе расслаивания. Нанесение органической фазы хроматографическим шприцем на поверхность графитового электрода позволяет использовать микролитровые объемы экстракта (рис. 1). Наличие воды в органической фазе позволяет применить справочные данные по электрохимии водных растворов микроэлементов.

Исследованы новые возможности экстракционной вольтамперометрии ионов меди, свинца, кадмия и цинка из тиоцианатных растворов. В тиоцианатных



Кинетические зависимости в ААС «холодного» пара Hg (левый столбец) и в ИВА графитового электрода, покрытого 1 мкл органической фазы (правый столбец): A – абсорбция; t – время; I – сила тока; E – потенциал модифицированного графитового электрода

растворах удается достичь удовлетворительных коэффициентов разделения и степеней извлечения металлов в органическую фазу расслаивающей системы *вода – антипирин – сульфосалициловая кислота*. Вольтамперометрическое окончание аналитической процедуры удается реализовать без добавления ртути. Анодные пики меди, свинца, кадмия и цинка регистрируются при соответствующих потенциалах: Cu – (0,05 … 0,15) В, Pb – (0,40–0,50) В, Cd – (0,60–0,70) В, Zn – (0,90–1,1)В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Принципиальным результатом является совпадение областей регистрации сигналов микроэлементов в проведенных экспериментах в сравнении с результатами при использовании ртутно-пленочного электрода в качестве индикаторного.

Библиографический список

1. Compton, R.G. Electrochemestry in room temperature ionic liquids: some possible applications / R.G. Compton // Proceedings International Conference «Chemistry, chemical Engineering and Biotechnology», 11–16 September 2006. V. 1. – Tomsk, P. 5.

2. Плетнев, И.В. Использование ионных жидкостей для экстракции и определения органических соединений / И.В. Плетнев, А.А. Формановский, К.С. Хачатрян и др. // Международный форум «Аналитика и Аналитики» : каталог рефератов и статей. 2–6 июня 2003 г. – Воронеж, 2003. – Т. 1.

3. Хачатрян, К.С. Иммобилизованные ионные жидкости для концентрирования органических соединений / К.С. Хачатрян, А.П. Полозова, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, И.В. Плетнев // Экстракция органических соединений : каталог докл. III Междунар. конф. 17–21 октября 2005 г. – Воронеж, 2005.

4. Темерев, С.В. Экстракционный способ подготовки аналитических образцов : Патент РФ №2232718, 10.02.2003 / С.В. Темерев, Л.С. Егорова.

5. Темерев, С.В. Атомно-абсорбционное определение Cd и Pb в снежном покрове после экстракции нетрадиционным способом / С.В. Темерев, Л.С. Егорова, Д.Д. Попов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы II Всерос. науч. конф. 26–28 ноября 2002 г. – Томск, 2002. – Т. 2.

6. Темерев, С.В. Определение органических и неорганических форм свинца в снежном покрове атомно-абсорбционным методом / С.В. Темерев, И.В. Индюшкин // Вестник Томского государственного университета. – 2003. – №11.