

УДК 543.054

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ОБРАЗУЮЩИЕСЯ *IN SITU* ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2025 г. С. В. Смирнова^{а,*}, Д. В. Ильин^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: sv_v_smirnova@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 27.07.2024 г.

Принята к публикации 27.07.2024 г.

Ионные жидкости на основе катионов четвертичного аммония – диоктилсульфосукцинаты тетрагексиламмония (THADOSS) и тетрабутиламмония получены *in situ* при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость, и исследованы для экстракции из водных растворов ионов тяжелых металлов. Ионы Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) количественно экстрагируются в присутствии 4-(2-пиридилазо)резорцина (1×10^{-3} М) в образующуюся *in situ* THADOSS при pH 4.9 за 1 мин. Показана возможность определения металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой после экстракции в ионные жидкости; пределы обнаружения составили от 2 до 25 мкг/л.

Ключевые слова: экстракция ионов металлов, ионные жидкости, атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450225010036 EDN: aahuez

Уникальные свойства ионных жидкостей (ИЖ) – незначительное давления паров, низкая воспламеняемость и электропроводность – несколько последних десятилетий привлекают внимание исследователей в качестве альтернативы летучим органическим растворителям. Структурное многообразие ИЖ, обусловленное комбинированной природой этих соединений и широким выбором подходящих для получения низкоплавких солей катионов и анионов, является отличительной особенностью этого класса соединений. Проблемы, связанные с низкой биоразлагаемостью, биосовместимостью, гидролитической устойчивостью, а также с доступностью и экономичностью использования классических диалкилимидазолиевых ИЖ с фторированными анионами, решаются заменой составных частей ИЖ, катионов и анионов на более доступные, экологически безопасные, в том числе обладающие комплексобразующей способностью. Наиболее распространенными гидрофобными ИЖ,

помимо диалкилимидазолиевых, являются соли тетраалкиламмония и тетраалкилфосфония. Чем больше длина алкильных заместителей и, соответственно, больше размер и гидрофобность катиона ИЖ, тем в меньшей степени природа аниона влияет на гидролитическую устойчивость ИЖ. Так, хлориды триоктилметиламмония, (Aliquat 336) и тригексил(тетрадецил)фосфония (Cyphos® IL 101) являются жидкими гидрофобными солями с низкой растворимостью в воде [1]. Для получения гидрофобных ИЖ с катионами, обладающими короткоцепочечными алкильными заместителями, необходимы гидрофобные анионы.

Ранее нами получены гидрофобные ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония и анионов поверхностно-активных веществ (ПАВ), ди-гексилсульфосукцината и N-лауроилсаркозината и исследованы для экстракции органических соединений разной функциональности и комплексов металлов [1, 2]. Синтез и некоторые

физико-химические свойства ИЖ на основе солей четвертичного аммония и фосфония с анионами ПАВ (алкисульфосукцинаты, додецилсульфаты) описаны в литературе [3, 4], некоторые из них применялись в жидкостной экстракции для разделения [5, 6] и концентрирования ионов металлов [7]. Стоит отметить, что ИЖ с анионами ПАВ легкодоступны, относительно недороги по сравнению с типичными фторированными и комплексообразующими ИЖ. Диоктилсульфосукцинат-анион обладает низкой токсичностью, входит в состав фармацевтических и косметических препаратов; кроме того, способен проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам металлов [8].

Ранее нами показано [9], что ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония могут быть получены *in situ* при смешении в водном растворе твердых солей, являющихся поставщиками катиона и аниона ИЖ для реакции метатезиса. Дисперсионная микроэкстракция в образующуюся *in situ* ИЖ (ДМЭ-*in situ*) позволяет исключить необходимость предварительного синтеза экстрагента (ИЖ), сократить расход ИЖ, а диспергирование ИЖ в момент образования обеспечивает высокую эффективность и скорость экстракции.

Определение тяжелых металлов в воде — одна из основных задач экологического мониторинга окружающей среды. Несмотря на то, что некоторые тяжелые металлы (Co, Cu, Zn и др.) участвуют в биологических процессах и играют жизненно важную роль в нормальном функционировании живых организмов, их избыток может быть опасен для человека, животных и растений. Cd и Pb относятся к числу наиболее опасных, загрязняющих природную среду компонентов, оказывающих вредное воздействие на живые организмы. К наиболее токсичным металлам, входящим в группу минеральных экотоксикантов, относятся также Cu, Co и Ni [10]. В водных объектах рыбохозяйственного значения предельно допустимые концентрации составляют, мкг/л: 5 для Cd, 10 для Pb, 5 для Cu, 5 для Co, 10 для Ni и 50 для Zn [11]. В водную среду тяжелые металлы поступают в результате естественных процессов, например за счет вымывания из горных пород и подземных вод. Однако основной вклад в загрязнение окружающей среды вносит антропогенное воздействие. Определение тяжелых металлов на требуемом уровне, особенно в образцах со сложной матрицей или высоким содержанием солей, обычно проводят методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии, часто после предварительного концентрирования и разделения. Для этой цели чаще всего используют жидкостно-жидкостную и твердофазную экстракцию, позволяющую отделить

матричные компоненты перед введением образца в спектрометр и понизить пределы обнаружения элементов в объектах сложного состава [12].

Наши предыдущие исследования показали, что групповое концентрирование ионов металлов в экстракционных системах на основе органических солей, в том числе ионных жидкостей, можно сочетать с определением методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с азотной микроволновой плазмой (АЭС-МП) [7, 13, 14]. Чувствительное многоэлементное определение, универсальность, безопасность азотной плазмы и низкие эксплуатационные расходы являются очевидными преимуществами метода АЭС-МП и делают его многообещающей альтернативой методам пламенной атомно-абсорбционной (ПААС) и пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии. По сравнению с методом АЭС-ИСП, аппаратура для АЭС-МП более доступна по цене, однако метод АЭС-МП характеризуется более низкой температурой плазмы и, как правило, более низкой чувствительностью; пределы обнаружения ($c_{\text{мин}}$) для ряда элементов в простых матрицах составляют 0.1–33 мкг/л [15, 16]. Пределы обнаружения элементов могут повышаться более чем на порядок из-за неспектральных помех от компонентов матрицы в присутствии значительного количества неорганических кислот, солей или органических веществ [17–20]. Показано по меньшей мере 2–20-кратное увеличение пределов обнаружения, полученных в 1 %-ной азотной кислоте [19] и морской воде [13] для Cd, Ni, Cu и Pb, и 60-кратное увеличение для Zn по сравнению с $c_{\text{мин}}$ для деионизованной воды [15, 16]. Недавно показано [13], что предварительное экстракционное концентрирование позволяет устранить влияние матричных компонентов и повысить чувствительность метода АЭС-МП, расширив возможности его применения для проб с высоким содержанием солей.

Цель настоящей работы — получение *in situ* ИЖ на основе катионов четвертичного аммония — диоктилсульфосукцинатов тетрагексил-аммония (THADOSS) и тетрабутиламмония (TBADOSS) при совместном растворении в воде бромидов тетраалкиламмония и диоктилсульфосукцината натрия, изучение экстракции в образующиеся ИЖ ионов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) и последующее определение металлов методом АЭС-МП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, растворы, оборудование. Для получения ИЖ использовали диоктилсульфосукцинат

натрия (DOSSNa) (98 %, Sigma, США), бромид тетрагексиламмония (ТНАВ) (99 %, Sigma, США), бромид тетрабутиламмония (ТВАВ) (99 %, Sigma, США).

Водные растворы солей металлов для экстракции и построения градуировочных зависимостей готовили разбавлением стандартных растворов нитратов металлов 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. соляной кислоты до конечной концентрации 0.2 М.

Исходные растворы: 0.62 М раствор ТВАВ, 0.025 М раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) (97 %, Sigma, США), растворы хлоридов натрия, кальция и магния (0.1–500 мг/л) готовили растворением их точных навесок в деионизованной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных деионизованной водой. Модельный раствор морской воды готовили растворением точных навесок следующих солей: 22.0 г NaCl х. ч. (Реахим, Россия), 9.7 г MgCl₂·6 H₂O ч. д. а. (Реахим, Россия), 3.7 г Na₂SO₄ ч. д. а. (Реахим, Россия), 1.0 г CaCl₂ ч. д. а. (Реахим, Россия), 0.7 г KCl х. ч. (Реахим, Россия), 0.2 г NaHCO₃ (99.7 %, Panreac, Испания), 0.02 г H₃BO₃ (≥98 %, Реахим, Россия) в 1000 мл деионизованной воды [21]. Все используемые в работе реактивы и растворители имели квалификацию не ниже ч. д. а. Применяли соляную кислоту 37 %-ную (Panreac, Германия), ортофосфорную кислоту 85 %-ную (Panreac, Германия), уксусную кислоту 99.7 %-ную (Panreac, Германия) и гидроксид натрия (98 %, Panreac, Германия).

Для установления требуемого значения pH водных фаз использовали 2 и 3.75 М HCl, 0.5 и 5 М растворы NaOH и универсальные буферные растворы на основе смеси борной, фосфорной и уксусной кислот и гидроксида натрия. Для разбавления экстрактов использовали изопропанол х. ч. (РусХим, Россия). Для фильтрации применяли бумажные фильтры “белая лента” (АреxLab, Россия).

Концентрацию металлов в водной фазе после экстракции определяли на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent ICP-OES 5100 SVDV в варианте аксиального обзора плазмы (Agilent Technologies, Австралия), значения его основных параметров представлены в табл. 1. Программное обеспечение – Agilent ICP Expert II. Концентрацию металлов в экстрактах после концентрирования в ИЖ THADOSS определяли на спектрометре с микроволновой плазмой Agilent MP-AES 4200 (Agilent Technologies, Австралия), его рабочие параметры представлены в табл. 1. Программное обеспечение – Agilent MP Expert.

Значения pH измеряли pH-метром pH-410 (Аквилон, Россия) с комбинированным стеклянным микроэлектродом ЭСК-10601/7. Для центрифугирования применяли центрифугу Hettich EBA-20 (Tuttlingen, Германия). Для перемешивания использовали орбитальный шейкер ELMI-3 (ELMI, Латвия). Взвешивание осуществляли на аналитических весах ViBRA HT (Shinko Denshi, Япония). Содержание воды в экстрактах определяли титрованием по методу Карла Фишера с помощью титратора 870 KF Titrino plus (Metrohm, Швейцария), элементный анализ проводили с помощью анализатора Flash EA 1112 CHNS (Thermo Electron Corp., США).

Экстракцию в образующиеся *in situ* ионные жидкости проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках емк. 10 мл при 21 ± 3 °С. В пробирку помещали 0.5 мл водного раствора, содержащего исследуемые ионы металлов, добавляли 0.8 мл 5 мМ раствора ПАР, 2.7 мл буферного раствора. Для получения *in situ* ИЖ THADOSS к водному раствору добавляли 112 мг DOSSNa, помещали на водяную баню (85 ± 5 °С) на 5 мин для растворения навески, затем вносили 110 мг ТНАВ и встряхивали в течение 1 мин. Для получения *in situ* ИЖ ТВАДОСС к водному раствору, содержащему комплексы металлов с ПАР и буферный раствор, добавляли 135 мг DOSSNa, помещали на водяную баню на 5 мин для растворения навески, затем добавляли 0.5 мл 0.62 М раствора ТВАВ и встряхивали в течение 1 мин. После центрифугирования в течение 3 мин при скорости 6000 об/мин водную фазу отделяли декантацией, пропуская через бумажный фильтр “белая лента” для отделения от органической фазы. Основное количество ионной жидкости удерживалось за счет адгезии на стенках пробирки. Измеряли pH водных фаз после экстракции. Содержание исследуемых металлов определяли в водной фазе методом АЭС-ИСП; содержание металлов в органической фазе определяли по разности.

Определение металлов в экстрактах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Для построения градуировочных зависимостей готовили серию стандартных растворов, каждый из которых содержал по 0, 5, 10, 20, 50, 70, 100 мкг/л Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). К каждому раствору добавляли 0.32 мл 0.025 М раствора ПАР и 5.0 мл универсального буферного раствора с pH 4.9. Суммарный объем составлял 8.0 мл. Для получения *in situ* ИЖ THADOSS объемом 200 ± 50 мкл добавляли 112 мг DOSSNa, помещали на водяную баню (85 ± 5 °С) на 5 мин для растворения навески, затем вносили 220 мг ТНАВ, встряхивали в течение 1 мин и центрифугировали в течение 3 мин при 6000 об/мин. Отбирали 75 мкл экстракта, вносили в микропробирку, добавляли

Таблица 1. Параметры спектрометров с индуктивно связанной и микроволновой плазмой

Параметр	Значение	
	Agilent ICP-OES 5100 SVDV	Agilent MP-AES 4200
Мощность генератора, кВт	1.4	1.4
Плазмообразующий поток, л/мин	14	0.4 (поток распылителя, л/мин)
Аксиальный поток, л/мин	1.1	
Поток распылителя, л/мин	0.9	
Задержка подхода образца, с	12	35
Насос, об/мин	12	7
Задержка на стабилизацию, с	20	10
Реплика, время чтения, с	20	5
Репликации	2	1
Спектральные линии, нм	Cd 226.502; 228.802	Cd 228.802
	Co 228.615; 238.892	Co 345.351
	Cu 324.754; 327.395	Cu 327.395
	Ni 231.604	Ni 305.082
	Pb 220.353	Pb 283.305
	Zn 213.857	Zn 213.857
Конфигурация линии подачи образца	Стеклянная двухпроходная распылительная камера, 5-канальный перистальтический насос, стеклянный небулайзер, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2.4 мм), автоматическая подача образца	Стеклянная однопроходная распылительная камера, 5-канальный перистальтический насос, полимерный небулайзер One Neb, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2.4 мм), ручная подача образца

300 мкл изопропанола, перемешивали и определяли металлы методом АЭС-МП. Аналогичной процедуре подвергали холостую пробу, содержащую все компоненты, кроме определяемых металлов.

Степень извлечения (R , %) и коэффициент распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$D = V_g \cdot \frac{(c_g^0 - c_g)}{c_g V_o},$$

$$R, \% = D / (D + V_g / V_o) \cdot 100 \%,$$

где c_g^0 , c_g – начальная и конечная концентрации иона металла в водной фазе соответственно, мкг/л; V_g , V_o – объемы водной и органической фаз, мл.

Определение металлов в искусственной морской воде. В пробирку помещали 3.0 мл образца искусственной морской воды, содержащей

исследуемые ионы металлов, добавляли 5.0 мл буферного раствора с pH 4.9, содержащего 1.6 мМ ПАР. Добавляли 112 мг DOSSNa, помещали на водяную баню (85 ± 5 °C) на 5 мин для растворения навески, затем вносили 220 мг ТНАВ, встряхивали в течение 1 мин и центрифугировали в течение 3 мин при 6000 об/мин. Отбирали 75 мкл экстракта, вносили в микропробирку, добавляли 300 мкл изопропанола, перемешивали и определяли металлы методом АЭС-МП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция ионов металлов в образующиеся *in situ* ионные жидкости. Предварительные исследования показали, что гидрофобные ИЖ ТНАДОСС и ТВАДОСС могут быть получены непосредственно в водном растворе в ходе реакции обмена между DOSSNa (катионная составляющая ИЖ) и бромидом тетраалкиламмония (ТВАВ или ТНАВ, анионная составляющая

ИЖ). Структурные формулы ИЖ THADOSS и TBADOSS представлены на схеме 1.

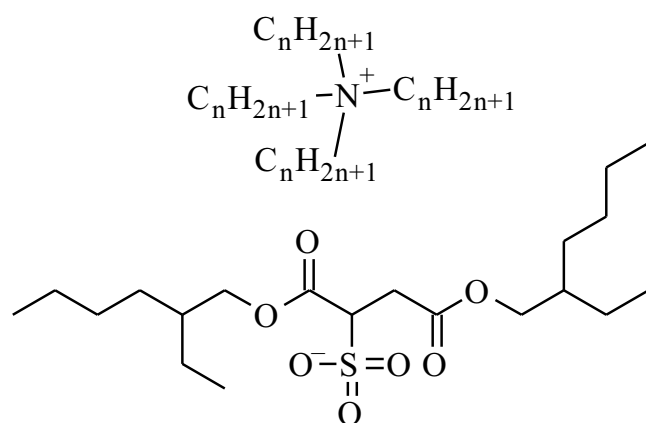


Схема 1. Структурные формулы диоктилсульфосукцинатов тетрабутиламмония (TBADOSS, $n = 4$) и тетрагексилламмония (THADOSS, $n = 6$).

Все соли, используемые для получения ИЖ, в исходном состоянии – твердые вещества. После добавления к водному раствору твердого DOSSNa для ускорения его растворения помещали пробирку на водяную баню (85 ± 5 °C) на 5 мин. При получении THADOSS добавляли стехиометрическое количество твердого THAB; при получении TBADOSS вводили водный раствор TBAB, ввиду его хорошей растворимости в воде. При добавлении бромида тетраалкиламмония раствор мгновенно становился мутным. Появление “тумана” свидетельствовало об образовании тонкодисперсной эмульсии образующейся ИЖ. Подобные явления возникают в результате диспергирования образующейся *in situ* гидрофобной ИЖ [9]. Отделение заметного объема гидрофобной ИЖ (более 10 мкл) наблюдали при смешении эквимольных количеств DOSSNa и бромида тетраалкиламмония при суммарной концентрации $c_{\text{DOSSNa+THAB}} \geq 1 \times 10^{-2}$ М и $c_{\text{DOSSNa+TBAB}} \geq 7.5 \times 10^{-2}$ М. Отделение от воды гидрофобной ИЖ TBADOSS происходило при более высоких концентрациях исходных солей из-за ее более высокой растворимости в воде по сравнению с THADOSS [3].

Состав полученных *in situ* ИЖ подтверждали элементным анализом. Содержание С, N, S, H в THADOSS составило 69.2, 2.05, 3.45, 12.3 мас. % соответственно; расчетное содержание С, N, S и H в THADOSS – 68.1, 1.8, 4.13 и 11.5 мас. %. Несколько заниженное соотношение С/N (33.8) и завышенные соотношения для С/S (20.1) и N/S (0.60) по сравнению с теоретическими 37.8, 16.5 и 0.44 соответственно могут быть связаны с неполным замещением бромида на DOSS-анион в ходе реакции обмена и образованием смешанной соли состава THA(DOSS_x)

(Br_{1-x}). Расчеты показывают, что с изменением x от 1 до 0 соотношения С/N уменьшаются, а С/S и N/S увеличиваются; полученные экспериментальные значения для этих соотношений соответствуют образованию соли THA(DOSS_{0.8}) (Br_{0.2}). Результаты элементного анализа ИЖ TBADOSS, мас. %: 65.2 С, 2.32 N, 4.40 S и 12.1 H, полученные соотношения С/N (28.1), С/S (14.8) и N/S (0.53) подтверждают образование смешанной соли состава TBA(DOSS_x)(Br_{1-x}), где $x = 0.9$. Расчетное содержание составило (мас. %) 65.12 С, 2.11 N, 4.83 S и 10.00 H для TBADOSS.

Содержание воды в полученных *in situ* THADOSS и TBADOSS составило 4.7 ± 0.2 и 9.1 ± 0.2 мас. %, что хорошо согласуется с содержанием воды после насыщения в предварительно синтезированных THADOSS и TBADOSS: 4.5 и 8.9 мас. % соответственно [3]. Несмешиваемость с водой и высокое содержание воды в ИЖ позволяют отнести их к гидрофобно-гидрофильным ионным жидкостям, обладающим низкой растворимостью в воде и высоким содержанием воды при насыщении [2].

Исследовали возможность группового извлечения ионов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). Для осуществления экстракции в варианте ДМЭ-*in situ* к водному раствору, содержащему ионы металлов и ПАР, добавляли DOSSNa, водный раствор TBAB или твердый THAB, рассчитывая количество DOSSNa, THAB и TBAB для получения 100 мкл ИЖ; варьировали pH, концентрацию комплексообразующего реагента, соотношение катионной и анионной составляющей ИЖ при ее получении, соотношение объемов и время контакта фаз.

Зависимости степени извлечения ионов металлов (при совместном присутствии) в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS от pH представлены на рис. 1. В ИЖ THADOSS в присутствии 5×10^{-4} М ПАР Cd(II) и Ni(II) экстрагируются количественно из слабых растворов при pH 4.9; для Cu(II) и Co(II) при этом значении pH извлечение близко к количественному и составляет более 90 %. Ионы Zn(II) и Pb(II) извлекаются хуже, степени извлечения составили 80 и 73 % соответственно. В ИЖ TBADOSS экстракция Ni(II) количественная, Cd(II) близка к количественной – не ниже 92 % при pH 4.9; при этом же pH достигается максимальная степень извлечения Co(II) (93 %), Pb(II) (77 %) и Zn(II) (70 %). Для обеих экстракционных систем максимальное извлечение комплексов металлов с ПАР достигается из слабых или близких к нейтральным растворов, в отличие от оптимальной области pH комплексообразования в водных растворах: pH 9.5–11.0 для Cu(II), Cd(II) и Zn(II), pH 8.5–10.5 для Ni(II), pH 6.0–9.7 для Co(II) [22]. Известно, что в водно-органических средах оптимальная

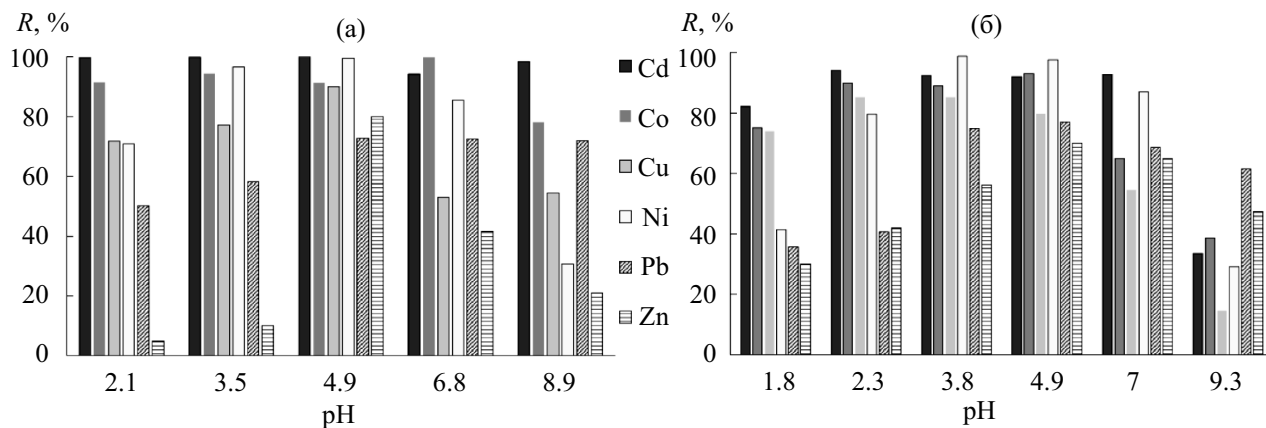


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 200 мкг/мл металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS в присутствии 5×10^{-4} М ПАР от pH. $V_0 : V_b = 1 : 20$, THAB : DOSSNa = TBAB : DOSSNa = 1 : 1.

область pH комплексообразования может расширяться за счет ослабления кислотных свойств реагента и, соответственно, увеличения области существования однократно диссоциированной формы реагента по гидроксигруппе в *para*-положении. В результате комплексы ПАР с ионами металлов экстрагируются из более кислых растворов, по-видимому, преимущественно в форме однозарядных, частично протонированных анионных комплексов $MeHR_2^-$ (где R – двухзарядный анион ПАР), противоионом к которым является катион тетраалкиламмония ионной жидкости; из кислых растворов при $pH < 5$ – в форме $Me(HR)_2$. В щелочной среде можно предположить экстракцию соединений MeR_2^{2-} . Для ИЖ THADOSS с более гидрофобным катионом тетрагексилламмония область pH эффективной экстракции шире. Очевидно, что катион тетрабутиламмония не обеспечивает достаточную гидрофобность экстрагирующегося двухзарядного комплекса, что приводит к более

быстрому снижению степени извлечения при росте pH. Почти для всех исследованных ионов металлов максимальные значения степеней извлечения достигались при pH 4.9, при котором проводили дальнейшие исследования.

С целью достижения количественной экстракции всех исследуемых металлов изучили влияние концентрации реагента на степень извлечения. Варьировали концентрацию ПАР в диапазоне 5×10^{-5} – 1×10^{-3} М. В отсутствие ПАР высокую эффективность экстракции наблюдали только для Cd(II); в ИЖ THADOSS степень извлечения составила 98 %, в TBADOSS – 93 %. Зависимость степени извлечения металлов от концентрации ПАР представлена на рис. 2. Извлечение, близкое к количественному, для всех металлов достигалось при концентрации ПАР 1×10^{-3} М.

При введении избытка DOSSNa по отношению к катионной составляющей ИЖ–THAB отмечали эффективное диспергирование

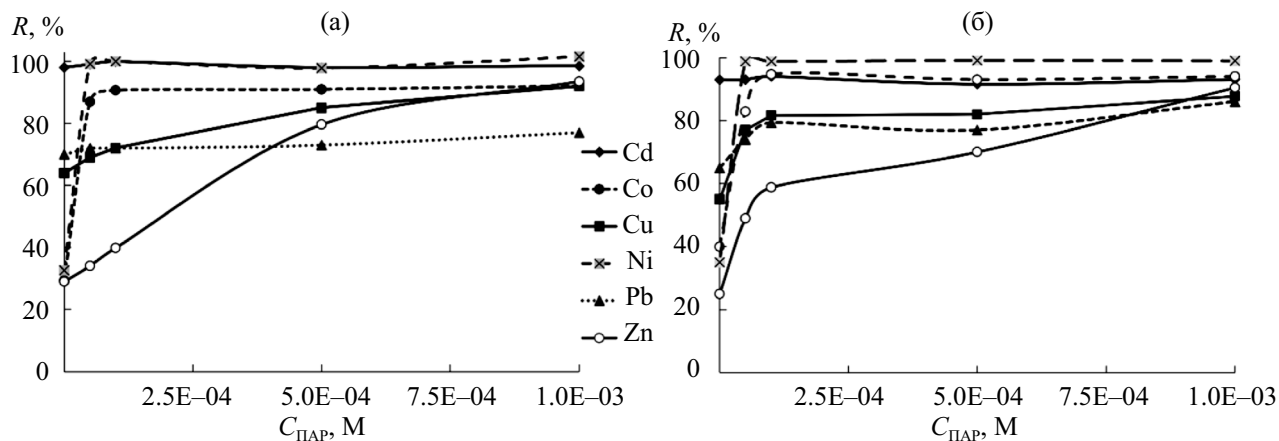


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 200 мкг/л металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS от концентрации ПАР. pH 4.9, $V_0 : V_b = 1 : 20$, THAB : DOSSNa = TBAB : DOSSNa = 1 : 1.

образующейся ИЖ THADOSS, при этом ее агрегирование в отдельную фазу происходило слабо и для разделения фаз требовалось продолжительное центрифугирование (не менее 30 мин при 10 000 об/мин). Все исследуемые металлы экстрагировались количественно при двукратном избытке THAB по отношению к DOSSNa. Зависимость степени извлечения металлов (при совместном присутствии) в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS от соотношения количеств катионной (THAB или TBAB) и анионной (DOSSNa) составляющей ИЖ, взятых для их получения, представлена на рис. 3. При получении *in situ* ИЖ TBADOSS в условиях избытка анионной составляющей по отношению к катионной диспергирование образующейся TBADOSS настолько эффективно, что не происходит агрегирования ИЖ в отдельную фазу (даже при центрифугировании со скоростью 14 000 об/мин), что, возможно, связано с поверхностно-активными свойствами DOSSNa и большей гидрофильностью TBAB по сравнению с THAB. По этой причине экстракцию при избытке анионной составляющей (DOSSNa) в ИЖ TBADOSS не исследовали. Наиболее эффективно металлы экстрагируются при двукратном избытке катионной составляющей ИЖ (TBAB) по отношению к анионной (DOSSNa). Количественное извлечение достигнуто для трех металлов: Co(II), Ni(II), Zn(II), извлечение, близкое к количественному, наблюдали для Cd(II), Cu(II) и Pb(II) (94, 94, 87 % соответственно).

Результаты элементного анализа образующейся *in situ* ИЖ в условиях двукратного избытка катионной составляющей THAB показали, что образуется жидкая несмешивающаяся с водой соль состава $\text{THA}(\text{DOSS}_x)(\text{Br}_{1-x})$, где $x = 0.5$; при избытке TBAB – $\text{TBA}(\text{DOSS}_x)(\text{Br}_{1-x})$, где $x = 1$, т.е. TBADOSS. По данным элементного анализа

содержание C, N, S и H составило 66.8, 2.6, 2.9 и 12.5 мас. % для THADOSS; экспериментальные значения для соотношений составили: C/N 25.7, C/S 23.0 и N/S 0.90. Для TBADOSS содержание C, N, S и H по данным элементного анализа составило 63.9, 2.25, 5.0 и 11.8 мас. %; соотношения C/N, C/S, N/S – 28.4, 12.8 и 0.45 соответственно, что хорошо согласуется с расчетными значениями.

Получение смешанной соли $\text{THA}(\text{DOSS}_x)(\text{Br}_{1-x})$, по-видимому, связано с тем, что бромид тетрагексиламмония может образовывать систему жидкость–жидкость при добавлении твердой соли к воде [13]. При смешении двух солей THAB и DOSSNa происходит частичная замена бромида в выделяющемся из воды бромиде тетрагексиламмония на более гидрофобный анион – диоктилсульфосукцинат. Выделение из воды бромида тетрабутиламмония в виде отдельной гидрофобной фазы может происходить только в присутствии высоких концентраций высаливающих агентов [14], поэтому при добавлении DOSSNa в количествах, соизмеримых с количеством TBAB, выделиться из воды может только несмешивающаяся с водой ИЖ TBADOSS.

Изучение зависимости степени извлечения металлов от соотношения объемов водной и органической фаз показало, что количественная экстракция всех металлов достигается при соотношении объемов водной и органической фаз 40 : 1 и 20 : 1 (рис. 4). Объем водной фазы составлял при этом 4.0 мл, а объем органической фазы варьировали от 20 до 200 мкл. Дальнейшее уменьшение объема образующейся ИЖ приводит лишь к уменьшению степени извлечения. Для работы выбрали соотношение $V_B : V_0 = 40 : 1$.

Исследование времени, необходимого для установления экстракционного равновесия

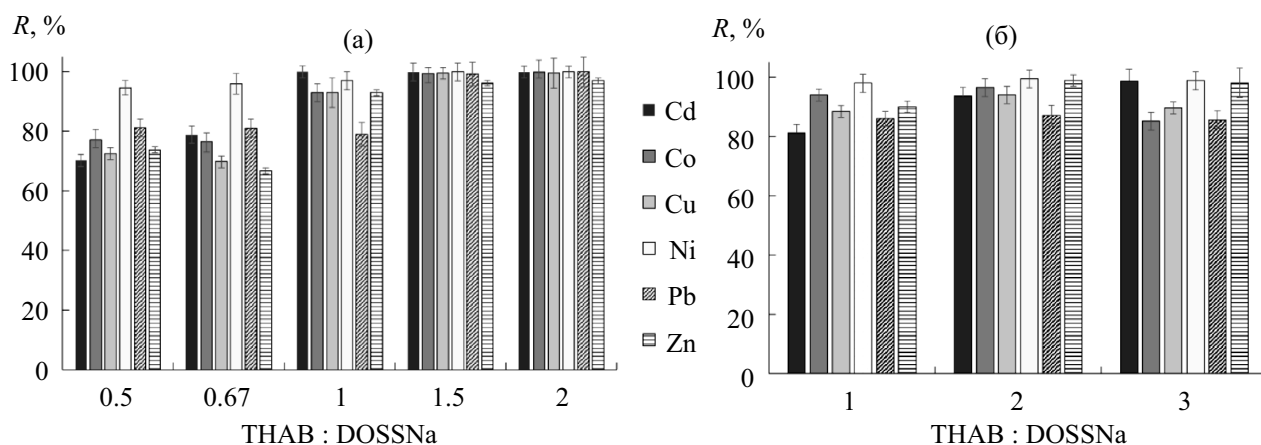


Рис. 3. Зависимость степени извлечения 200 мкг/л металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS в присутствии 1×10^{-3} М ПАР от соотношения концентраций THAB : DOSSNa и TBAB : DOSSNa. $V_B : V_0 = 40:1$, $c_{\text{ПАР}} = 1 \times 10^{-3}$ М, pH 4.9.

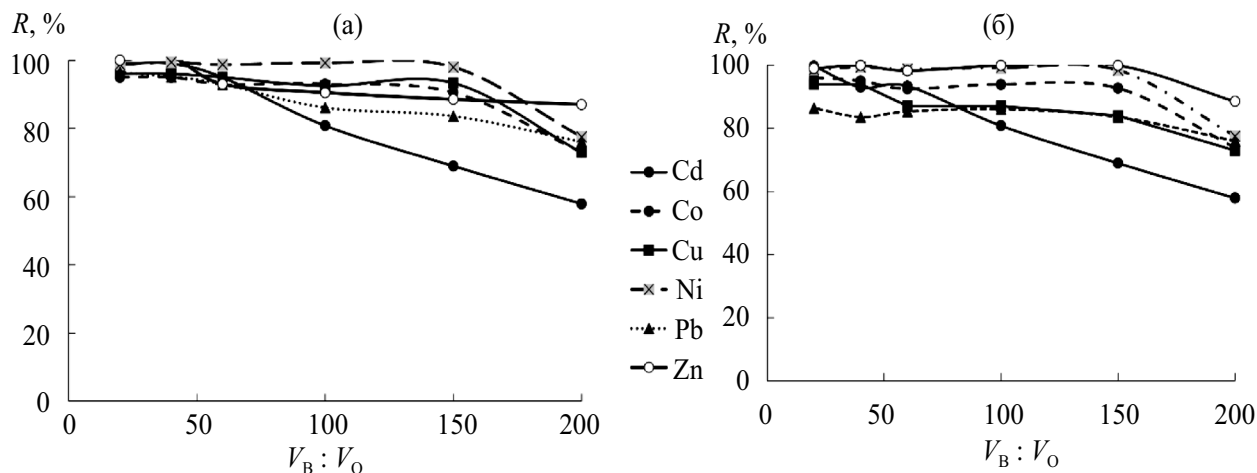


Рис. 4. Зависимость степени извлечения 200 мкг/л металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS в присутствии 1×10^{-3} М ПАР от соотношения объемов водной и органической фаз. pH 4,9, THAB : DOSSNa = TBAB : DOSSNa = 2 : 1.

при групповом извлечении металлов в образующиеся *in situ* THADOSS и TBADOSS, показало, что экстракционное равновесие достигается менее чем за 1 мин. При двукратном избытке бромида тетрааммония по отношению к DOSSNa центрифугирование в течение 3 мин при 6000 об/мин достаточно для разделения фаз.

Таким образом, ионы Cd(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) экстрагируются в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS в присутствии 1×10^{-3} М ПАР при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость. Количественная экстракция ионов металлов в THADOSS, образующийся *in situ* (pH 4,9, $V_B : V_O = 40 : 1$) может быть использована для группового концентрирования ионов металлов из водных растворов. Ионная жидкость THADOSS обладает более низкой растворимостью в воде по сравнению с TBADOSS, что позволяет избежать потерь ИЖ за счет частичной растворимости в воде.

Определение металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой после экстракционного концентрирования. Выбранные условия экстракционного концентрирования ионов металлов в образующуюся *in situ* ИЖ THADOSS использовали для их определения методом АЭС-МП. Экстракцию ионов металлов проводили из водных растворов объемом 8,0 мл в присутствии 1×10^{-3} М ПАР при pH 4,9. Суммарная концентрация исходных солей THAB и DOSSNa для получения THADOSS составила 0,095 М при молярном соотношении THAB : DOSSNa = 2 : 1. В этих условиях объем отделяющейся органической фазы составил 200 ± 50 мкл.

Высокая вязкость экстракта не позволяла напрямую вводить его в плазму спектрометра. Для понижения вязкости экстракт разбавляли органическим растворителем подобно приему, предложенному в работах [13, 23], позволяющему проводить определение методами АЭС-ИСП и АЭС-МП непосредственно в экстракте. Применение органического растворителя, как и переход от водной к органической матрице, как правило, снижает чувствительность определения элементов. Это связано с изменением физических свойств образца, таких как вязкость, плотность, поверхностное натяжение, влияющих на эффективность его подачи в плазму и испарение. Гораздо большее влияние на интенсивность линий оказывает введение углерода в плазму, оно также может стать причиной повреждения горелки вследствие ее загрязнения или перегрева. Тем не менее распыление и испарение пробы с добавкой органического разбавителя может быть более эффективным по сравнению с водными растворами. При выборе растворителя определяющим фактором является летучесть и вязкость подаваемой пробы. Показано, что введение в спектрометр смесей экстрагента и разбавителя при объемных соотношениях не более чем 1 : 3 не влияет на температуру плазмы, а использование летучих разбавителей приводит к более интенсивным сигналам [24].

В качестве разбавителя использовали изопропанол: к 75 мкл экстракта добавляли 300 мкл изопропанола. Такое количество органического растворителя выбрали для получения объема пробы, достаточного для ввода в спектрометр. Поскольку регистрация эмиссионного сигнала в АЭС-МП происходит последовательно, для определения всех элементов требовалось не менее 350 мкл разбавленного экстракта.

Для распыления пробы использовали инертный полимерный небулайзер One Neb, обеспечивающий более эффективное распыление за счет образования мелкодисперсного аэрозоля с узким распределением капель по размерам и позволяющий сократить расход пробы по сравнению со стеклянным небулайзером. Высокая эффективность распыления в этом случае достигается и при низких скоростях подачи пробы, используемых для введения неводных растворов. Низкую скорость подачи образца 7 об/мин выбрали в целях минимизации расхода пробы, а также для снижения загрязнения атомизатора (горелки) продуктами сгорания/разложения матрицы. Для всех элементов максимальную интенсивность линий наблюдали при расходе газа в распылителе 0.4 л/мин. Умеренный расход газа в распылителе (<0.5 л/мин) рекомендован для снижения матричных эффектов [25]. Кроме того, для устранения выбросов углерода и сажи, накапливающихся на горелке, использовали внешний модуль регулировки расхода газа (EGCM) для непрерывной подачи воздуха в плазму. Минимально возможный расход воздуха оказался достаточным для предотвращения осаждения продуктов горения/разложения в горелке и получения надежного и стабильного сигнала при определении элементов в разбавленных экстрактах. Длины волн эмиссионных линий элементов выбирали исходя из следующих условий: наименьшее влияние фонового сигнала от органической матрицы, максимальная удаленность от эмиссионных линий железа, максимальная интенсивность и близкая к гауссовому распределению форма (табл. 1).

В табл. 2 представлены метрологические характеристики определения металлов в экстракте методом АЭС-МП. Пределы обнаружения рассчитывали как отношение $3s/S$ для 20 измерений холостых образцов, где s – стандартное отклонение, S – наклон градуировочной зависимости. Холостым образцом являлся

экстракт, разбавленный изопропанолом, полученный из пробы, содержащей до проведения экстракции все компоненты системы, кроме определяемых металлов. Рассчитанные пределы обнаружения для Co, Cu, Ni, Pb сопоставимы с пределами обнаружения этих элементов, достигаемыми в методах ПААС и АЭС-МП при прямом определении в легких матрицах [15, 26]; для Cd и Zn расчетные пределы обнаружения уступают в 3–20 раз. Повышение пределов обнаружения элементов в присутствии значительного количества неорганических кислот, солей или органических веществ может быть связано с появлением эмиссионных полос молекулярных ионов. Кроме того, существует ряд элементов (Zn, Pb и др.), пределы обнаружения которых даже при определении в сравнительно легких матрицах достаточно высоки. Так, для свинца предел обнаружения в деионизованной воде составляет 4.4 мкг/л [16], в растворе азотной кислоты – 10 мкг/л, а в микроэмульсии керосина с пропанолом – 60 мкг/л [27]. При использовании источников плазмы с азотом предел обнаружения цинка всегда относительно высок ввиду наложения полос NO и аналитической линии Zn 213.837 нм [28]. Для всех элементов пределы обнаружения после экстракционного концентрирования в образующуюся *in situ* ИЖ THADOSS оказались ниже, чем при прямом определении этих элементов методом АЭС-МП в морской воде [13]. Оптимизация инструментальных параметров прибора (давление в распылительной камере, время стабилизации пробы в плазме, варьирование количества подаваемой пробы, положение просмотра) и подбор разбавителя могут способствовать снижению пределов обнаружения [13]. Правильность и воспроизводимость предложенного подхода подтверждали методом введено–найденно путем анализа искусственной морской воды с минерализацией 33 г/л [21] (табл. 2).

Таблица 2. Аналитические характеристики определения металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой после экстракции^а в THADOSS

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, мкг/л	c_{\min} , мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено ^б , мкг/л	s_r , %
Cd	10–200	3	50	47 ± 4	8
Co	15–200	5	50	47 ± 1	2
Cu	7–200	2	50	51 ± 3	7
Ni	15–150	5	50	50 ± 3	6
Pb	40–150	12	50	48 ± 3	8
Zn	75–150	25	50	50 ± 4	8

^аУсловия экстракции: pH 4.9, $c_{\text{ПАВ}} = 1 \times 10^{-3}$ М, THAB : DOSSNa = 2 : 1, $V_o : V_b = 1 : 40$; ^бискусственная морская вода (минерализация 33 г/л [21]; $n = 3$, $P = 0.95$).

* * *

Таким образом, продемонстрирована возможность многоэлементного определения ионов металлов методом АЭС-МП после экстракции в ИЖ. Предварительное экстракционное концентрирование позволило снизить влияние матричных компонентов, пределы обнаружения исследованных металлов по сравнению с определением в морской воде и расширить возможности метода АЭС-МП для анализа растворов с высокой засоленностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья подготовлена в рамках проекта “Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения” по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова С.В., Самарина Т.О., Плетнев И.В. Ионные жидкости в экстракции / Ионные жидкости: теория и практика / Под ред. Цивадзе А.Ю., Колкера А.М. Иваново: АО “Ивановский издательский дом”, 2019. С. 460.
2. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В., Золотов Ю.А. Экстракционные растворители нового поколения: от ионных жидкостей и двухфазных водных систем к легкоплавким комбинированным растворителям // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 9. С. 1109. (Pletnev I.V., Smirnova S.V., Sharov A.V., Zolotov Yu. A. Next-generation extraction solvents: From ionic liquids to aqueous biphasic systems to low-melting combined solvents // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 9. P. 1109.)
3. Nishi N., Kawakami T., Shigematsu F., Yamamoto M., Kakiuchi T. Fluorine-free and hydrophobic room-temperature ionic liquids, tetraalkylammonium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates, and their ionic liquid–water two-phase properties // Green Chem. 2006. V. 8. № 4. P. 349.
4. Brown P., Butts C., Dyer R., Eastoe J., Grillo I., Guitard F., Rogers R., Heenan R. Anionic surfactants and surfactant ionic liquids with quaternary ammonium counterions // Langmuir. 2011. V. 27. № 8. P. 4563.
5. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бурмий Ж.П., Яреквич А.Н. Влияние ионных жидкостей на основе диалкилсульфосукцинат-анионов на экстракцию лантанидов(III), урана(VI) и тория(VI) дифенил(дибутилкарбамоилметил) фосфиноксидом из азотнокислых растворов // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 3. С. 470. (Turanov A.N., Karandashev V. K., Burmii Zh. P., Yarekovich A. N. Effect of Dialkylsulfosuccinate-based ionic liquids on the extraction of lanthanides(III), uranium(VI), and thorium(IV) with diphenyl(dibutylcarbamoylmethyl)phosphine oxide from nitric acid solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 3. P. 418.)
6. Depuydt D., Dehaen W., Binnemans K. Docusate ionic liquids: Effect of cation on water solubility and solvent extraction behavior // ChemPlusChem. 2017. V. 82. № 3. P. 458.
7. Smirnova S.V., Mikheev I.V., Apyari V.V. Aqueous two-phase system based on benzethonium chloride and sodium dihexyl sulfosuccinate for extraction and ICP-OES determination of heavy metals // Talanta. 2024. V. 269. Article 125504.
8. Eastoe J., Eastoe J., Fragneto G., Robinson B.H., Towey T.F., Heenan R.K., Leng F.J. Variation of surfactant counterion and its effect on the structure and properties of aerosol-OT-based water-in-oil microemulsions // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 3. P. 461.
9. Смирнова С.В., Самарина Т.О., Ильин Д.В., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. Метод возникающего растворителя: экстракция ионов металлов из водных растворов в образующуюся in situ ионную жидкость // Доклады АН. 2016. V. 469. P. 691. (Smirnova S.V., Samarina T.O., Ilin D.V., Pletnev I.V., Zolotov Yu. A. The method of appearing solvent: Extraction of metal ions from aqueous solutions into in situ forming ionic liquid // Dokl. Chem. 2016. V. 469. P. 238.)
10. Tchounwou B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. Heavy metal toxicity and the environment / Molecular, Clinical and Environmental Toxicology / Ed. Luch A. Basel: Springer, 2012. P. 133.
11. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552.
12. Bacon J.R., Butler O.T., Cairns W.R. L., Cavoura O., Cook J.M., Davidson C.M. Mertz-Kraus R. Atomic spectrometry update – A review of advances in environmental analysis // J. Anal. At. Spectrom. 2024. V. 39. P. 11.
13. Smirnova S.V., Samarina T.O., Ilin D.V., Pletnev I.V. Multielement determination of trace heavy metals in water by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after extraction in unconventional single-salt aqueous biphasic system // Anal. Chem. 2018. V. 90. № 10. P. 6323.

14. *Smirnova S.V., Ilin D.V., Pletnev I.V.* Extraction and icp-oes determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector // *Talanta*. 2020. V. 221. № 1. Article 12148.
15. *Balaram V.* Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105483.
16. *Башилов А.В., Погова О.Б.* Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: новый метод элементного анализа // *Аналитика*. 2013. № 12. С. 48.
17. *Полякова Е.В., Номероцкая Ю.Н., Сапрыкин А.И.* Влияние матричного элемента и кислоты на аналитические сигналы в атомно-эмиссионной спектрометрии с азотной микроволновой плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 4. С. 333. (*Polyakova E.V., Nomerotskaya Yu. N., Saprykin A.I.* Effect of matrix element and acid on analytical signals in nitrogen microwave-plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. P. 474.)
18. *Donati G.L., Amais R.S., Schiavo D., Nóbrega J.A.* Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. V. 28. № 5. P. 755.
19. *Goncalves D.A., McSweeney T., Santos M.C., Jones B.T., Donati G.L.* Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 909. P. 24.
20. *Васильева М.А., Полякова Е.В.* Определение щелочных и щелочноземельных металлов в водах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой с добавлением стабилизирующего элемента // *Журн. аналит. химии*. 2022. Т. 77. № 12. С. 1065. (*Vasil'eva M.A., Polyakova E.V.* Determination of alkali and alkaline-earth metals in water by microwave plasma atomic emission spectrometry with the addition of a stabilizing element // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. P. 1526.)
21. ГОСТ Р 53886-2010 (ИСО 14669:1999). Вода. Методы определения токсичности по выживаемости морских ракообразных. М.:Стандартинформ, 2012. 31 с.
22. *Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М.* Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1992. Т. 33. № 6. С. 570. (*Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M.* Molecular absorption-spectroscopy of 4-(2-pyridylazo) resorcinol complexes as an alternative to atomic-absorption spectroscopy // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 1992. V. 33. P. 570.)
23. *Ranjbar L., Yamini Y., Saleh A., Seidi S., Faraji M.* Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples // *Microchim. Acta*. 2012. V. 177. № 1–2. P. 119.
24. *Martínez D., Torregrosa D., Grindlay G., Gras L., Mora J.* Coupling dispersive liquid-liquid microextraction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: An oxymoron? // *Talanta*. 2018. V. 176. P. 374.
25. *Pelipasov O.V., Polyakova E.V.* Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. № 7. P. 1389.
26. *Hammer M.* A Magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2008. V. 63. P. 456.
27. *Donati G.L., Amais R.S., Schiavo D., Nóbrega J.A.* Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. V. 28. № 5. P. 755.
28. *Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Боровиков В.М.* Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1. С. 108. (*Pelipasov O.V., Put'makov A.N., Chernov K.N., Burumov I.D., Selyunin D.O., Borovikov V.M.* Microwave plasma spectrometer for simultaneous multielement atomic-emission analysis of solutions // *Ind. Lab. Diagn. Mater.* 2017. V. 83. P. 108.)

EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS INTO THE *IN SITU* FORMED IONIC LIQUIDS WITH SUBSEQUENT DETERMINATION BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH MICROWAVE PLASMA

S. V. Smirnova^{a, *}, D. V. Ilin^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**E-mail: sv_v_smirnova@mail.ru*

Abstract. Ionic liquids based on quaternary ammonium cations – tetrahexylammonium dioctyl sulfosuccinates (**THADOSS**) and tetrabutylammonium are obtained *in situ* by mixing salts in an aqueous solution – suppliers of the cation and anion, constituting the ionic liquid, and studied for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions. Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) ions are quantitatively extracted in the presence of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (1×10^{-3} M) into the *in situ* formed THADOSS at pH 4.9 in 1 min. The possibility of determining metals by microwave plasma atomic emission spectrometry after extraction into ionic liquids is demonstrated; the detection limits are from 2 to 25 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: metal ion extraction, ionic liquids, microwave plasma atomic emission spectrometry.