

Научная статья
05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 543
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.019

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА (II) В КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Сергей Васильевич Темерев¹, Людмила Сергеевна Егорова²,
Игорь Викторович Индюшкин³, Светлана Павловна Ганиман⁴,
Татьяна Ивановна Колесникова⁵, Елена Анатольевна Лейтес⁶

^{1,2,4,5,6} Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ temerev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9964-3329>

² egorova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9937-4381>

⁴ lana.ganiman@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9697-324X>

⁵ kolesnikova.ccc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9365-9530>

⁶ leites-elena@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0002-8620>

³ Центр гигиены и эпидемиологии в Алтайском крае, Барнаул, Россия
indigovic@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1785-4366>

Аннотация. Исследование относится к области аналитической химии и направлено на аналитическое применение легкоплавкого экстрагента с температурой ниже кипения воды и предназначено для практического применения в аналитических, эко-аналитических и медицинских лабораториях для извлечения ионных форм цинка (II) из кислых водных хлоридных растворов. В качестве объекта химического анализа для жидкостного или твердофазного концентрирования, как правило, служат природные поверхностные воды и технические растворы. В качестве химического индикатора выбран нормируемый в водных экосистемах микроэлемент – цинк (II). Предлагаемый авторами работы перспективный легкоплавкий расплав диацетилсалицилатагексилдиантиприлметания с температурой плавления ниже температуры кипения воды отличается высокой плотностью и гидрофобностью. Физико-химические свойства расплава обеспечивают простоту концентрирования ионов из кислого водного раствора, удобство выполнения подготовки целевого концентрата. Эффективность извлечения продемонстрирована на примере ионов цинка (II), извлекаемых из кислых хлоридных растворов. Водная и органическая фазы проанализированы на содержание цинка (II) инструментальным методом пламенной абсорбционной спектрометрии.

Ключевые слова: легкоплавкий экстрагент, извлечение, жидкостное и твердофазное концентрирование, расплав, концентрат, метод пламенной абсорбционной спектрометрии.

Для цитирования: Экстракционно-атомно-абсорбционное определение цинка (II) в кислых водных растворах / С.В. Темерев, Л.С. Егорова, И.В. Индюшкин и др. // Ползуновский вестник. 2021. № 1. С. 135–140. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.019.

EXTRACTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF ZINC (II) IN ACIDIC WATER SOLUTIONS

Sergey V. Temerev¹, Lyudmila S. Egorova², Igor V. Indyushkin³,
Svetlana P. Ganiman⁴, Tatyana I. Kolesnikova⁵, Elena A. Leites⁶

^{1, 2, 4, 5, 6} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ temerev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9964-3329>

² egorova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9937-4381>

⁴ lana.ganiman@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9697-324X>

⁵ kolesnikova.ccc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9365-9530>

⁶ leites-elena@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0002-8620>

³ Center for Hygiene and Epidemiology in Altai Territory, Barnaul, Russia

indigovic@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1785-4366>

Abstract. *The study belongs to the field of analytical chemistry and is aimed at the analytical application of a low-melting extractant with a temperature below the boiling point of water and is intended for practical use in analytical, eco-analytical and medical laboratories for the extraction of ionic forms of zinc (II) from acidic aqueous chloride solutions. As an object of chemical analysis for liquid or solid-phase concentration, as a rule, natural surface waters and technical solutions serve. Zinc (II), a micro-element normalized in aquatic ecosystems, was chosen as a chemical indicator. The promising low-melting melt of diacetylsalicylate of hexyldiantiprilmelan with a melting point below the boiling point of water, proposed by the authors, is distinguished by high density and hydrophobicity. Physicochemical properties of the melt make it easy to concentrate ions from an acidic aqueous solution, and the convenience of preparing the target concentrate. The extraction efficiency is demonstrated by the example of zinc (II) ions extracted from acidic chloride solutions. The aqueous and organic phases were analyzed for zinc (II) content by instrumental flame absorption spectrometry.*

Keywords: *low-melting extractant, extraction, liquid and solid-phase concentration, melt, concentrate, flame absorption spectrometry method.*

For citation: Temerev, S.V., Egorova, L.S., Indyushkin, I.V., Ganiman, S.P., Kolesnikova T.I. & Leites, E.A. (2021). Extraction-atomic-absorption determination of Zinc (II) in acidic water solutions. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 135-140. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.019

Введение

Цинк, как объект химического анализа, весьма значим для природных и технических объектов. Электролиты цинкования, технические растворы, отходы производства цветных металлов, отвалы полиметаллических месторождений, биологические и растительные отходы, содержащие цинк, представляют интерес различных отраслей. Аналитическая химия цинка весьма подробно изучена, но настоящее исследование представляет теоретический интерес для экстракционных процессов извлечения ионных форм цинка (II) легкоплавким экстрагентом с температурой ниже кипения воды. Практическое применение экстракционно-инструментального метода определения цинка (II) весьма значимо для применения на практике в аналитических,

эко-аналитических и медицинских лабораториях для извлечения ионных форм цинка из кислых водных растворов (аналитических образцов природных поверхностных вод, атмосферных осадков, почвенных растворов, шахтных вод полиметаллических рудных месторождений, сточных вод гальванических производств, технологических электролитов, цинксодержащих медицинских препаратов, сточных вод пищевых производств и других жидких образцов химико-аналитического контроля). Экстракция легкоплавкими расплавами – эффективный метод индивидуального и группового концентрирования микроэлементов. Наиболее удобны легкоплавкие расплавы с температурой плавления ниже температуры кипения воды, т. к. вода и водные растворы – самые распространенные объекты химико-аналитического контроля живых и

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА (II) В КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

техносферных систем. Очевидно, сродство реагентов к воде наиболее значимо в экстракционном концентрировании ионов из водных растворов. Ранее в качестве гидрофильного экстрагента применяли аналог ионной жидкости с катионом пиразолия: сульфосалицилатдиантипиния [1], который извлекал из твердых частиц снежной массы неорганические формы цинка, кадмия, свинца, меди с эффективностью в пределах 80 %. В работе авторов Темерева С.В. и Саваковой Ю.П. [2] представлен гидрофобный экстрагент ионов элементов из кислых растворов, основанный на извлечении ионов, в т. ч. цинка из кислых хлоридных растворов ионной жидкостью – легкоплавким расплавом ацетилсалицилатаантипиния с температурой плавления 84–85 °С и плотностью 1,2 г/см³.

Цель настоящей работы – экстракционное применение нового перспективного легкоплавкого экстрагентадиацетилсалицилатагексилдиантипирилметания.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели необходимо, в первую очередь, исследовать физико-химические свойства различных молярных составов реагентов: физико-химические свойства различных молярных составов реагентов: гексилдиантипирилметана (ГДАМ) и ацетилсалициловой кислоты (AcSalH). ГДАМ синтезирован из энантиомерного альдегида марки ХЧ и антипина фармакопейной чистоты по методике, подробно представленной в работе [3]. AcSalH – известное лекарственное средство аспирин – также использовалось фармакопейной чистоты.

В таблице 1 представлены температуры плавления двухкомпонентных расплавов, которые приготовлены из точных навесок ГДАМ и AcSalH.

Дополнительно капиллярным методом определена плотность диацетилсалицилатагексилдиантипирилметания при 25 °С (2,41±0,02) г/см³ и при 77 °С (2,28±0,02) г/см³ соответственно. Сравнивая расплав [2] и новый легкоплавкий состав, представленный в таблице 1, можно отметить, что последний выгодно отличается по плотности (2,28±0,02) г/см³ при 77 °С и характеризуется более низкой температурой плавления (77±1) °С.

Физико-химические свойства обеспечиваются более тяжелым слабым основанием – гексилдиантипирилметаном (ГДАМ). Молярная масса ГДАМ составляет 472 г/моль, в то время как молярная масса антипина значи-

тельно меньше и составляет 188,23 г/моль. При этом растворимость ГДАМ в воде примерно в 20 раз ниже, чем у антипина. Уменьшение растворимости в водных растворах придает расплаву с ГДАМ преимущественную гидрофобность при двух кетогруппах в каждой молекуле и способности присоединять еще одну молекулу ацетилсалициловой кислоты по схеме (рисунок 1).

Таблица 1 – Температура плавления расплавов различных молярных соотношений реагентов ГДАМ и AcSalH

Table 1 – Melting temperature of melts of different molar ratios of the reagents HDAM and AcSalH

| ГДАМ : AcSalH | Температура плавления, °С |
|------------------------|---------------------------|
| 2 : 1 | 83±0,2 |
| 1 : 1 | 80±2 |
| 1 : 2 | 77±1 |
| 1 : 0 | 111 °С (ГДАМ) |
| 0 : 1 | 144 °С (AcSalH) |
| Аддитивная температура | 127 °С |

Более плотная органическая по составу и ионная по структуре при температуре плавления жидкость выступает коллектором ионных форм цинка (II). Депрессия температуры плавления продукта взаимодействия от температуры аддитивности исходных веществ составила более 40 °С. Понижение температуры плавления продукта диацетилсалицилатагексилдиантипирилметания – ионного ассоциата (рисунок 1) – результат протолитического взаимодействия слабого основания ГДАМ с ацетилсалициловой кислотой (AcSalH). При этом ГДАМ представляет собой двухкислотное основание, поэтому предпочтительнее использовать молярное соотношение ГДАМ : АСК = 1 : 2 с температурой плавления (77±1) °С (таблица 1). Расплав отличается от расплава [2] выраженной гидрофобностью и низкой растворимостью в воде, хлороводородной кислоте и обеспечивает большую величину отношения объемов водной и органической фаз (таблица 2).

Для проведения экстракции, первоначально готовили расплав ГДАМ с AcSalH. Для этого, в термостойкие бюксы вносили 0,33 г гексилдиантипирилметана и 0,67 г ацетилсалициловой кислоты (1 : 2) и нагревали до температуры около 140 °С сухие вещества реагентов до образования жидкости. В предварительно взвешенные центрифужные пробирки помещали 1,00 г полученного расплава, прибавляли микропипеткой необходимый объем раствора ионов цинка (II) с концентрацией 10 мкг/мл, приготовленный из ГСО и необходимый объем концентрированной хлороводородной кислоты HCl для создания определенной кислотности 3М раствор по HCl. Общий объем добавляемой водной фазы составлял 10,00 мл. Для экстракции пробирки с внесенными необходимыми растворами помещали на водяную баню и нагревали до температуры 80–85 °С. Органическая фаза вновь становилась жидкой, после чего пробирки тщательно встряхивали в течение 2–3 минут и остужали. Концентрат формировался *in situ* при нагревании на водяной бане при температуре 85–90 °С при энергичном периодическом встряхивании расплава и отдающей ионы цинка водной фазы в течение 2–3 минут. После остывания пробирки до комнатной температуры пробирку центрифугировали 2–3 минуты, затем рафинат сливали, а концентрат растворяли в 2 мл спирта, распыляли в воздушно-ацетиленовое пламя и регистрировали аналитический сигнал абсорбции атомов цинка при длине волны 213,9 нм. Однократное концентрирование обеспечивало эффективное извлечение цинка из 3 М раствора хлороводородной кислоты (таблица 2).

Таблица 2 – Распределение цинка (II) в системе ГДАМ–АСК–HCl–H₂O. Соотношение объема ВФ (10 мл) к расплаву (1,00 г : 2,23 г/см³) = 0,50 мл составляло 20. Введено 63,00 мкг Zn (II)

Table 2 – Distribution of zinc (II) in the HDAM–ASA–HCl–H₂O system. The ratio of the volume of VF (10 ml) to the melt (1,00 g : 2,23 g / cm³) = 0,50 ml was 20. Introduced 63,00 μgZn (II)

| Снс, моль/л | Найдено Zn(II), мкг | | Dcp ± ε | Rcp ± ε |
|-------------|---------------------|-------------------|--------------|-------------|
| | ВФ | ОФ | | |
| 1,0 | 16,70±0,06 | 46,30±0,08 | 55±4 | 78±2 |
| 2,0 | 8,70±0,05 | 54,30±0,05 | 124±3 | 89±2 |
| 3,0 | 6,20±0,02 | 56,80±0,04 | 179±2 | 92±2 |
| 4,0 | 12,30±0,03 | 50,70±0,04 | 82±3 | 84±2 |

Интенсивность атомно-абсорбционного поглощения света от лампы с полым катодом регистрировали по аналитической линии цинка 213,9 нм с помощью спектрометра КВАНТ 2 МТ фирмы Кортек (Москва). Для минимизации инструментальных погрешностей регистрации аналитического сигнала в УФ области применяли дейтериевый спектральный корректор фона. Рабочие растворы цинка (II) для градуировочного графика готовили из ГСО 7770–2000 ионов цинка 1 мг/мл (фон – хлороводородная кислота) методом последовательного разбавления.

Диапазон концентраций градуировочных растворов: от 0,0500 до 0,5000 мкг Zn (II) / мл.

CZn (II) [мкг/мл] представлялась следующим уравнением:

$$A = 0,0047 + 0,897 \cdot CZn (II) \text{ [мкг/мл]} \quad (r = 0,999).$$

В таблице 2 представлены результаты распределения цинка после однократной экстракции.

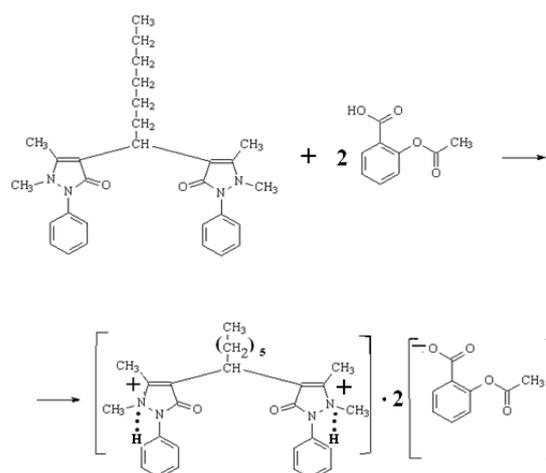


Рисунок 1 – Схема кислотно-основного взаимодействия гексилдиантипирилметана (ГДАМ) и ацетилсалициловой кислоты (AcSalH)

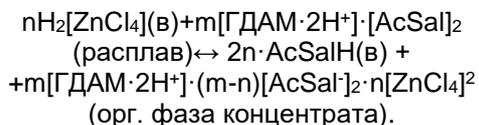
Figure 1 – Scheme of acid-base interactions of hexyldiantipyrylmethane (HDAM) and acetylsalicylic acid (AcSalH)

Для количественного извлечения ионов цинка из водной фазы кислого раствора необходимо повторить нагрев, встряхивание, остывание, центрифугирование 4–5 раз, а затем следует слить рафинат водной фазы, растворить концентрат ионов цинка в 2 мл спирта, а затем определять концентрат содержания цинка инструментальным методом химического анализа.

Ионный ассоциат [ГДАМ•2H⁺]•[Ацетилсалицилат⁻]₂ (рисунок 1) при расплавлении ак-

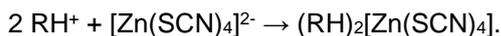
ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА (II) В КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

тивно взаимодействует с ацидокомплексом цинка (II), который доминирует в водной фазе в избытке хлороводородной кислоты:



Расплав действует как анионообменная колонка, способная концентрировать как макро-, так и микроколичества цинка (II). Полнота извлечения связывания цинка (II) в ацидокомплекс $\text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$ в избытке HCl .

По геохимической классификации В.М. Гольдшмидта цинк (II) считается халькофильным и обладает выраженным сродством к сере. В качестве удобного лиганда в экстракции цинка (II) используют тиоцианат, который образует с протонированной формой производного пиразолона RH^+ ионный ассоциат [4, С. 134–141]:



Подробно равновесные взаимодействия $\text{Zn}(\text{II})$ с диантипирилметаном изучены в статьях [4, С. 134–141; 5, С. 29–67]. Таким образом, распределение между водной фазой рафината и нижней фазой малорастворимого концентрата определяется наличием свободных протонов анионных лигандов (галогенидов, псевдогалогенидов).

Заключение

Предложен новый перспективный легкоплавкий экстрагент диацетилсалицилатгексилдиантипирилметания: плавится при $(77 \pm 1)^\circ\text{C}$ и образует плотную гидрофобную ионную жидкость $(2,28 \pm 0,02) \text{ г/см}^3$, количественно извлекает ионы цинка (II) из кислых водных хлоридных растворов.

Экстракционно-атомно-абсорбционный способ извлечения ионных форм элемента легкоплавким расплавом ацетилсалицилатапиразолона из кислых водных растворов отличается тем, что к кислому 3,0 М раствору HCl в пробирке с пробкой, содержащему ионы цинка, прибавляют 1,00 г расплава диацетилсалицилатагексилдиантипирилметания с молярным соотношением реагентов 1:2 с температурой плавления $(77 \pm 1)^\circ\text{C}$ и плотностью $(2,28 \pm 0,02) \text{ г/см}^3$, помещают пробирку с раствором на водяную баню $85\text{--}90^\circ\text{C}$ на 5 минут и интенсивно встряхивают 2–3 минуты для количественного извлечения ионов цинка. Действия повторяют 4–5 раз. Далее концентрат отделяют центрифугированием,

растворяют в 2 мл спирта и анализируют пламенным атомно-абсорбционным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темерев С.В., Логинова О.Б. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов // Патент РФ RU 2382355 С1. Опубл. 2 0.02.2010. – Бюл. № 5. – 10 с.
2. Темерев С.В., Савакова Ю.П. Способ группового концентрирования из кислых растворов и разделения ионов элементов ионной жидкостью // Патент РФ RU 2637236 С2. Опубл. 01.12.2017. – Бюл. № 34. – 12 с.
3. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты : Ученые записки. – Пермь : Пермский университет, 1974. – № 324. – 280 с.
4. Петров Б.И., Вержбицкий Ф.Р., Морозова А.М. Использование полярографии для изучения свойств диантипирилметанов / Применение производных пиразолона в аналитической химии // Межвузовский сборник научных трудов. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 1977. – 160 с. – С. 134–141.
5. Петров Б.И. Новое направление в экстракции // Сб. научн. трудов «30 лет химическому факультету Алтайского университета» ; под ред. Б.И. Петрова. – Барнаул : Изд-во «Азбука». 2004. – 240 с. – С. 29–67.

Информация об авторах

С. В. Темерев – доктор химических наук, доцент кафедры «Техносферная безопасность и аналитическая химия» Алтайского государственного университета.

Л. С. Егорова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Техносферная безопасность и аналитическая химия» Алтайского государственного университета.

И. В. Индюшкин – кандидат химических наук, врач-исследователь Центра гигиены и эпидемиологии в Алтайском крае.

С. П. Ганиман – студент Алтайского государственного университета.

Т. И. Колесникова – студент Алтайского государственного университета.

Е. А. Лейтес – кандидат химических наук, доцент кафедры «Техносферная безопасность и аналитическая химия» Алтайского государственного университета.

REFERENCES

1. Temerev, S.V. & Loginova, O.B. (2010). Extraction-voltammetric method for the determination of zinc, cadmium, lead, copper and iron in solid samples of natural objects. *RF Patent RU 2382355 C1. Publ. 20.02.2010. Bul. 5. (In Russ.)*.
2. Temerev, S.V. & Savakova, Yu.P. (2017). Method of group concentration from acidic solutions and separation of ions of elements with ionic liquid. *RF*

С. В. ТЕМЕРЕВ, Л. С. ЕГОРОВА, И. В. ИНДЮШКИН, С. П. ГАНИМАН,
Т. И. КОЛЕСНИКОВА, Е. А. ЛЕЙТЕС

Patent RU 2637236 G2. Published 01.12.2017. Bul. 34.
(In Russ.).

3. Diantiprylmethane and its homologues as analytical reagents. (1974). *Scientific notes*. Perm : Perm University, (324), (280 p). (In Russ.).

4. Petrov, B.I., Verzhbitsky, F.R., Morozova, A.M. (1977). The use of polarography to study the properties of diantipylmethanes. *The use of pyrazolone derivatives in analytical chemistry. Interuniversity collection of scientific papers*, (134–141). Perm : Perm University Publishing House. (In Russ.).

5. Petrov, B.I. (2004). New direction in extraction. *Sat. scientific. works «30 years of the chemical faculty of Altai University»*, (29–67). Barnaul : Azbuka Publishing House. (In Russ.).

Information about the authors

S. V. Temerev – Doctor of Chemistry, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University.

L. S. Egorova – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University.

I. V. Indyushkin – candidate of chemical sciences, researcher at the Center for Hygiene and Epidemiology in the Altai Territory.

S. P. Ganiman – student of Altai State University.

T. I. Kolesnikova – student of the Altai State University.

E. A. Leites – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 14.12.2020; одобрена после рецензирования 10.03.2021; принята к публикации 15.03.2021.

The article was received by the editorial board on 14 Dec 20; approved after reviewing on 10 Mar 21; accepted for publication on 15 Mar 21.