

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

А. Горбачевський, інж., В. Дорошук, канд. хім. наук, С. Куліченко, канд. хім. наук, Н. Кушевська, д-р техн. наук

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ РТУТІ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Вивчено міцелярну екстракцію ртуті з карбоновими кислотами у фази неіонних ПАР Triton X-100 та Triton X-114 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення ртуті в природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням в присутності капрінової кислоти та октиламіну.

The micellar extraction of mercury with carboxylic acids into phases of non-ionic surfactant Triton X-100 and Triton X-114 at cloud point temperature was investigated. The optimum conditions of micellar extraction of metal ion were established. The procedure of atomic-absorption determination of mercury in the natural water after micellar extraction preconcentrating was elaborated.

Вступ. Ртуть відноситься до речовин першого класу небезпеки [1]. Потрапляючи в організм людини ртуть та її солі проявляють різноманітну дію навіть в малих концентраціях. Особливо токсичними є органічні сполуки ртуті: метилртуть, етилртуть тощо. В організмі людини, потрапляючи в кров, ртуть циркулює і, з'єднуючись з білками, частково відкладається в печінці, селезінці та тканинах мозку. При цьому, про високу токсичність металу свідчить низьке значення ГДК. Так, гранично допустима концентрація ртуті в природних водах становить 0,5 мкг/мл [4]. Внаслідок цього більшість методик визначення ртуті в природних об'єктах включають в себе операцію попереднього концентрування.

Екстракція є одним з найбільш універсальних та розповсюджених методів розділення та концентрування мікрокомпонентів [7]. Однак суттєвим недоліком екстракційного концентрування є низькі коефіцієнти абсолютного концентрування та токсичність розчинників. Екобезпечною альтернативою традиційній екстракції виступає перспективний метод міцелярної екстракції, що ґрунтується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [8,11,9]. Основними перевагами міцелярно-екстракційного концентрування є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при аналізі малих об'ємів проби (50–100 мл) та легкість сполучення з спектrophотометричним, атомно-абсорбційним, хроматографічними та електрохімічними методами аналізу. Крім безпосереднього концентрування, раціональна модифікація аналітичних систем поверхнево-активними речовинами може додатково знижувати межу визначення мікроелементів практично всіма відомими методами. Тому метою роботи було дослідити можливість використання міцелярного концентрування ртуті та розробити методику атомно-абсорбційного визначення металу у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували поліоксидетильовані алкілфеноли Triton X-100 та Triton X-114 (Merck). Вибір для міцелярної екстракції препаратів серії Triton був обумовлений їх доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелування та великою сольобілізаційною ємністю. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАР, формування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворених фаз НПАР, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією. Робочі розчини ПАР готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді

У роботі використовували капрінову кислоту ("ЧДА") та октиламін (Merck). Розчини реагентів готували розчиненням точної наважки препаратів у водно-міцеляр-

ному розчині НПАР відповідної концентрації. Робочі розчини ртуті (II) готували розчиненням стандартного зразку у дистильованій воді.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340" та іоніміру лабораторного "И-160М" з скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водяну баню та нагрівали. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Температуру помутніння речовин при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води і утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу перед проведенням визначення розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму. Розподіл ртуті у системі вода-фаза НПАР контролювали методом неполюменової атомно-абсорбційної спектроскопії холодного пару за допомогою спектрометра "Юлия-2" при довжині хвилі 253,7 нм.

Результати та їх обговорення. Карбонові кислоти є класичними комплексоутворювачами при екстракції іонів металів органічними розчинниками. Перспективність використання цих реагентів для екстракційного концентрування обумовлюється їх відносною доступністю і дуже високою, на відміну від хелатоутворюючих реагентів, екстракційною ємністю. Поряд з цим, перевагами карбонових кислот є здатність до регенерації, нетоксичність, високі температури кипіння. Карбонові кислоти та їх суміші з амінами також запропоновані для екстракційного вилучення багатьох металів [3,5,6,10]. Велика загальна гідрофобність у поєднанні з дифільною структурою надає додаткові переваги для таких екстрагентів у міцелярно-екстракційних системах на основі НПАР. Зокрема, у літературі запропоновані методи атомно-абсорбційного визначення купруму, плюмбуму, кобальту, нікелю, цинку та кадмію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді карбоксилатних або амінокарбоксилатних комплексів [2]. Тому у роботі дослідили можливість використання гідрофобної капрінової кислоти для вилучення ртуті (II) у міцелярну фазу НПАР. З літератури відомо, що у лужному середовищі аніони карбонових кислот перешкоджають фазовому розшаруванню у розчинах НПАР. Для уникнення такого впливу міцелярну екстракцію металу проводили у присутності гідротропних домішок октиламіну [2].

Як видно з рисунку, у присутності капрінової кислоти та октиламіну в інтервалі рН 8-10 ртуть (II) кількісно вилучається у фазу НПАР Triton X-114, крива 1. Слід відмітити, що максимальне значення R (≈97%)

спостерігається при використанні неіонного препарату з низькою температурою помутніння. Так, неіонна ПАВ Triton X-114 характеризується низькими значеннями $T_p \approx 20-22^\circ\text{C}$. Слід відмітити, що використання в якості НПАВ Triton X-100 ($T_p \approx 65^\circ\text{C}$) призводить лише до часткового вилучення металу у мицелярну фазу, рисунок, крива 2. При цьому максимальне значення ступеню вилучення не перевищує 55%. Низький ступінь вилучення металу може бути обумовлений малою стійкістю карбоксилатних комплексів, а також гідролізом металу при нагріванні розчинів до температури помутніння.

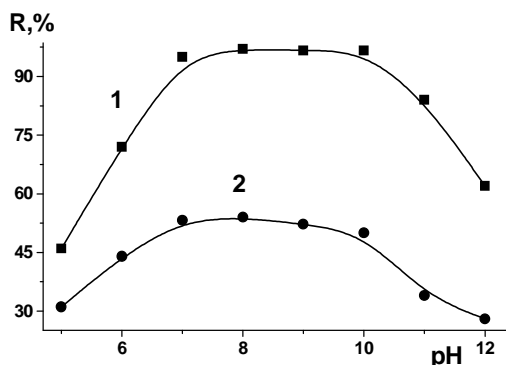


Рис. Вплив кислотності на ступінь вилучення Hg (II) в мицелярну фазу Triton X-114 (1) та Triton X-100 (2) у присутності капринової кислоти та октиламіну.

$C_{\text{Hg}}=20 \text{ мкг/дм}^3$, $C_{\text{HA}}=0,01 \text{ моль/дм}^3$,
 $C_{\text{Am}}=0,01 \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{НПАВ}}=2\%$

З урахуванням отриманих даних було розроблено методику неполуменового атомно-абсорбційного визначення ртуті в природній воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в мицелярну фазу НПАВ. Для усунення заважаючого впливу природних комплексантів – гумінових та фульво кислот, підкислену до pH 1–2 пробу води піддавали ультразвуковому опроміненню. Заважаючого впливу карбонат-іонів, які утворюють з октиламіном, при аналізі водопровідної води, позбувалися кип'ятінням підкисленої до pH 1,5–2 проби води протягом 15 хв.

Методика атомно-абсорбційного визначення ртуті у воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням. В склянку об'ємом 150 мл вносили 100 мл підготовленої води і розчиняли в ній 1,0 г препарату Triton X-114. До отриманого розчину додавали 0,090 г капринової кислоти та 0,130 г окти-

ламіну і перемішували до повного розчинення реагентів. За допомогою розчину азотної кислоти встановлювали pH системи 9,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ($\approx 20^\circ\text{C}$) і витримували при цій температурі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а мицелярну фазу ($V_{\text{МФ}}=1 \text{ мл}$) розбавляли дистильованою водою до 10 мл добавляли відновник ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та декілька крапель олеїнової кислоти, яка виконує роль піногасію, і проводили атомно-абсорбційне визначення ртуті. Вміст металу в пробі знаходили за градувальним графіком, для побудови якого в 6 мірних колб об'ємом 25 мл вносили 0,7; 1,0; 1,5;...; 3,0 мл стандартного розчину ртуті з концентрацією $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ і доводили до мітки $\approx 20\%$ -ним розчином Triton X-114, що відповідає концентрації НПАВ в екстракті після розведення.

Висновки. Вивчено мицелярну екстракцію ртуті з карбоновими кислотами у фази неіонних ПАВ Triton X-100 та Triton X-114 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови мицелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення ртуті в природних водах з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.

1. Гладышев В.П., Левичкая С.М., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М., 1974. 2. Дорошук В.А. // Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. – 2003. 3. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. – 2005. – Т. 60, №5. – С. 458–463. 4. ДСанПиН 383 Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. 5. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Ищенко В.Б. Мицелярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, №3. – С. 248–256. 6. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, №6. – С. 586–590. 7. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с. 8. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, №10. – С. 1018–1028. 9. Hinze W.L., Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – 24, №2. – P. 133–177. 10. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 767–773. 11. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – 38, №11. – P. 4150–4168.

Надійшла до редколегії 09.10.09

УДК 547.785.5+547.75+541.67+535.343.2

Н. Коваленко, канд. хім. наук, Ю. Воловенко, д-р хім. наук

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЯКИХ КОНДЕНСОВАНИХ ІМІДАЗОЛІВ

Досліджено застосування похідних конденсованих імідазолів в клінічній практиці. Висвітлено направленість біологічної активності в залежності від структури та положення замісників в лікувальних препаратах на основі імідазопіридину.

The application of condensed imidazoles derivatives in the clinical practice and their biological activity were investigated. Dependence of the biological activity orientation from the structure and position of substituents in drugs based on was shown imidazopyridine.

Серед конденсованих імідазолів особливу увагу хіміків привертають імідазо[1,2-а]піридини, імідазо[1,2-а]піримідини та імідазо[2,1-б]тіазоли, які демонструють широкий спектр біологічної активності. Наприклад, серед імідазо[1,2-а]піридинів є три препарати, які увійшли до клінічної практики в Європі. Усі три пригнічують ЦНС.

Це периферійний міорелаксант фазадиній бромід [3] та два гіпнотики: золпідем та алпідем [14].

Було знайдено, що сполукам цього типу притаманна антифлогістична, антипіретична та анальгетична дія, характерний ефективний вплив на серцево-судинну систему з виявленням кардіотонічного, ан-