

dinuclear complexes of 4-isobutyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole // Polyhedron - 2007. – Vol. 26. – P. 479 – 485. 5. Klingele, M.H., Brooker, S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands // Coord. Chem. Rev. - 2006. – Vol. 359. – P. 3875 – 3887. 6. Burke, H.M., Gallagher, J.F., Indelli, M.T., Vos, J.G. The synthesis and characterization of Rh(III) complexes with pyridyl triazole

ligands // Inorg. Chim. Acta - 2004. – Vol. 357. – P. 2989 – 3000. 7. Sheldrick, G.M. // SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. University of Göttingen, Germany, 1996. 8. Watkin, D.J., Prout, C.K., Carruthers, J.R., Betteridge, P.W. // CRYSTALS Issue 8. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.

Надійшла до редколегії 25.04.08

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

А. Горбачевський, асп., В. Дорошук, канд. хім. наук, Н. Кущевська, д-р тех. наук

## МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ТАЛІЮ У ПРИСУТНОСТІ АЛІФАТИЧНИХ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА АМІНІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

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

*The micellar extraction of thallium 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 thallium in the natural water after micellar extraction preconcentrating was elaborated.*

**Вступ.** Талій відноситься до групи найбільш токсичних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Іони талію вражають нервову систему людини, шлунково-кишковий тракт, нирки [3]. Концентрація талію у природних об'єктах надзвичайно низька, що унеможливує його визначення прямими аналітичними методами без попереднього концентрування. В більшості випадків для цього використовується екстракція галогенідних комплексів металу у присутності краун-ефірів, протиіонів органічних барвників та аналітичних реагентів з подальшим спектрофотометричним визначенням [3]. Однак такі підходи не забезпечують належної чутливості гібридних аналітичних методик визначення талію в об'єктах навколишнього середовища.

Додаткові можливості екстракції реалізуються в новому методі концентрування – міцелярній екстракції мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [6,7,9]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проб, можливістю вилучення гідрофобних і гідрофільних субстратів. Крім цього, екстракція фазами неіонних ПАР забезпечує низьку собівартість, простоту і зручність аналітичних методик в порівнянні з екстракцією органічними розчинниками. Міцелярна екстракція добре поєднується зі спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, атомно-емісійним, хроматографічними і електрохімічними методами аналізу, що сприяє ефективному застосуванню прийому в гібридних аналітичних методиках [9]. Крім безпосереднього концентрування, раціональна модифікація аналітичних систем поверхнево-активними речовинами може додатково знижувати межу визначення мікроелементів практично всіма відомими методами.

Відсутність даних літератури по міцелярній екстракції талію у поєднанні з необхідністю ефективного концентрування металу при роботі з природними об'єктами створюють передумови для пошуку раціональних міцелярно-екстракційних систем для вилучення металу. Тому метою роботи була розробка методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

**Реагенти й апаратура.** У роботі використовували поліоксietильовані 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 міцелоутворення та великою солюбілізаційною ємністю. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАР, фор-

мування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворюваних фаз НПАР, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією. Робочі розчини ПАР готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді

У роботі використовували капринову кислоту ("ЧДА") та октиламін (Merck). Розчини реагентів готували розчиненням точної наважки препаратів у водно-міцелярному розчині НПАВ відповідної концентрації. Робочі розчини талію (I) та талію (III) готували розчиненням  $TlNO_3$  та  $Tl_2O_3$  у воді та концентрованої азотної кислоти, відповідно.

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 реєстрували 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 талію у системі вода-фаза НПАР контролювали методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії за допомогою спектрометра "Сатурн" при довжині хвилі 276,8 нм. Склад горючої суміші: ацетилен-повітря.

**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 [2,4,5,8]. 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 методики атомно-абсорбційного визначення купруму, плюмбуму, кобальту, нікелю, цинку та кадмію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді карбоксилатних або амінокислатних комплек-

© Горбачевський А., Дорошук В., Кущевська Н., 2008

квів [1]. Тому у роботі дослідили можливість використання гідрофобної капринової кислоти для вилучення талію (I) та талію (III) у мицелярну фазу НПАР. З літератури відомо, що у лужному середовищі аніони карбонових кислот перешкоджають фазовому розшаруванню у розчинах НПАР. Для уникнення такого впливу мицелярну екстракцію металу проводили у присутності гідротропних домішок октиламіну [1].

Як видно з рис. 1, у присутності капринової кислоти та октиламіну (рН 7-10) талій (I) вилучається у мицелярну фазу Triton X-100 лише на  $\approx 45\%$ . Низький ступінь вилучення металу може бути обумовлений малою стійкістю карбоксилатних комплексів, а також гідролізом металу при нагріванні розчинів до температури помутніння. Так, неіонний препарат Triton X-100 характеризується порівняно високою температурою помутніння ( $65^\circ\text{C}$ ), що може призводити до руйнування лабільних субстратів у процесі концентрування. Однак, при використанні для екстракції талію (I) неіонної ПАР Triton X-114, яка характеризується низькою температурою помутніння ( $20-22^\circ\text{C}$ ), повноти вилучення металу у мицелярну фазу досягти не вдалося. Так, в діапазоні рН 7-10 талій (I) вилучається у фазу Triton X-114 на  $\approx 70\%$ .

Підвищення ступеню окислення металу сприяє його комплексоутворенню з органічними реагентами у більш кислому середовищі [3]. Тому на наступному етапі роботи дослідили мицелярну екстракцію талію (III) каприновою кислотою у фазу НПАР. Так, у високотемпературну фазу Triton X-100 в інтервалі рН 4-7 метал екстрагується на  $\approx 75\%$ . Як у і у попередньому випадку, низька ефективність вилучення, з нашої точки зору, обумовлюється гідролізом талію (III) при нагріванні водно-мицелярних розчинів до температури помутніння. Повне вилучення талію (III) у присутності капринової кислоти та октиламіну спостерігається в діапазоні рН 4-7 при використанні низькотемпературного Triton X-114, рис. 1.

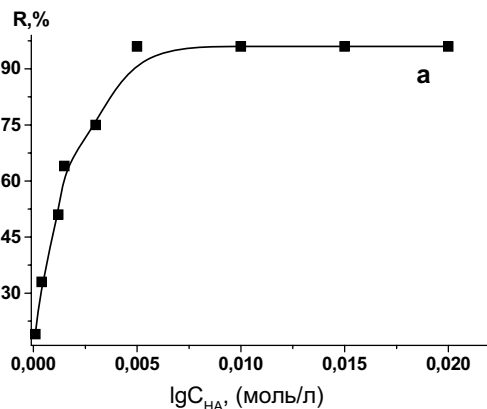


Рис.2. Залежність ступеню вилучення (а) та логарифму коефіцієнту розподілу (б) талію (III) у системі вода – фаза Triton X-114 у присутності октиламіну від концентрації капринової кислоти.  $C_{TI}=3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{Am}=0,01$  моль/л,  $C_{НПАР}=2\%$ , рН=4,0

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

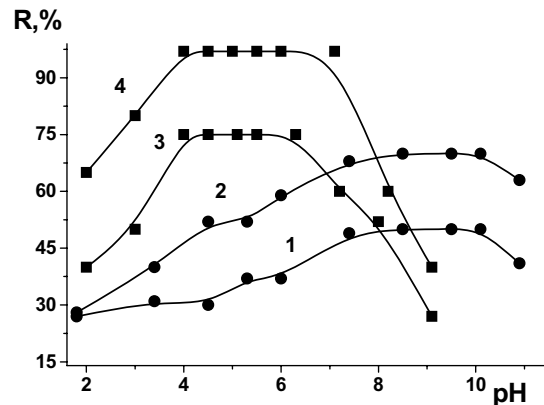
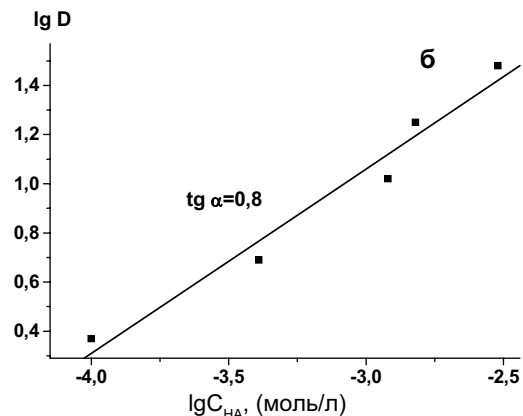


Рис.1. Вплив кислотності на ступінь вилучення  $Tl^+$  (1,2) та  $Tl^{3+}$  (3, 4) в мицелярну фазу Triton X-100 (1, 3) та Triton X-114 (2, 4) у присутності капринової кислоти та октиламіну.  $C_{TI}=6$  мг/л,  $C_{HA}=0,01$  моль/л,  $C_{Am}=0,01$  моль/л,  $C_{НПАР}=2\%$ .

Залежність ступеню вилучення металу в мицелярну фазу від концентрації капринової кислоти в присутності октиламіну має вид кривої насичення і виходить на плато ( $R > 95\%$ ) при  $C_{HR}=0,005$  моль/л (рис.2а). Досягнення повноти екстракції металів розведеними розчинами капринової кислоти та можливість створення більш концентрованих водно-мицелярних розчинів екстрагенту свідчить про велику екстракційну ємність мицелярної системи.

Аналіз залежності  $\lg D = f(\lg C_{HR})$  дає змогу встановити загальне стехіометричне співвідношення метал : карбонова кислота в комплексі, що екстрагується. Тангенс кута нахилу цієї залежності відповідає загальній кількості лігандів, що входять до складу комплексу. Встановлено, що для систем талій (III) – капринова кислота, в присутності аміну, значення  $\text{tg } \alpha$  близьке до 1 і в мицелярну фазу екстрагуються карбоксилатні комплекси із співвідношенням метал : капринова кислота 1 : 1 (рис. 2б).



**Методика атомно-абсорбційного визначення талію 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 октиламіну і перемішували до повного розчинення реагентів. За допомогою розчину азотної кислоти встановлювали рН системи 4,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) і витримували при цій тем-

пературі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а мицелярну фазу (VMФ=1 см<sup>3</sup>) розбавляли дистильованою водою до 5 мл і проводили атомно-абсорбційне визначення талію. 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 талію з концентрацією  $7,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л і доводили до мітки  $\approx 20\%$ -ним розчином Triton X-114, що відповідає концентрації НПАР в екстракті після розведення.

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

*Робота частково профінансована Грантом Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених (Грант GP/F26/0071)*

1. Дорошук, В.А. // Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. - 2003. 2. 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. 3. Коренман, И.М., Аналитическая химия таллия, М., 1960. - С. 8-9. 4. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А., Ищенко, В.Б. Мицеллярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. - 2002. - Т. 24, №3. - С. 248-256. 5. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. - 2003. - Т. 58, №6. - С. 586-590. 6. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, №10. - С. 1018-1028. 7. 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. - Vol. 24, № 2. - P. 133-177. 8. Kulichenko, S.A., Doroschuk, 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. 9. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. - 1999. - Vol. 38, №11. - P. 4150-4168.

Надійшла до редколегії 12.09.08