# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

## ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



## Ильин Дмитрий Валерьевич

## Новые ионные жидкости и двухфазные водные системы

## на основе четвертичных аммониевых солей для экстракции

## и определения ионов металлов

02.00.02 – Аналитическая химия

## ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители

д.х.н., проф. И.В. Плетнев

к.х.н., доц. С. В. Смирнова

Москва – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	.2
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ:	.5
ВВЕДЕНИЕ	.6
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ1	13
Глава 1. Аммониевые ионные жидкости, их свойства и применение в экстракции ионо	ЭВ
металлов1	13
1.1. Общие сведения об ионных жидкостях1	13
1.2. Физико-химические свойства аммониевых ионных жидкостей1	16
1.2.1. Плотность	27
1.2.2. Термическая стабильность	27
1.2.3. Вязкость	27
1.2.4. Смешиваемость с водой, гидрофильность/гидрофобность	28
1.3. Применение аммониевых ИЖ для экстракции ионов металлов	31
1.3.1. Экстракция в комплексообразующие аммониевые ИЖ	33
1.3.2. Комплексообразующие аммониевые ИЖ в качестве разбавителей для традиционны экстрагентов	1X 36
Глава 2. Применение ионных жидкостей в микроэкстракции ионов металлов	39
2.1. Капельная микроэкстракция	39
2.2. Мембранная микроэкстракция4	40
2.3. Микроэкстракция с диспергированием растворителя4	41
Глава 3. Применение двухфазных водных систем в экстракции ионов металлов	19
3.1. Экстракция ионов металлов в ДФВС на основе полимеров4	19
3.2. Экстракция ионов металлов в ДФВС на основе ИЖ	51
3.3. Экстракция ионов металлов в ДФВС на основе поверхностно-активных веществ5	54
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
Глава 4. Реагенты, растворы, аппаратура и техника эксперимента5	58
4.1. Реагенты и растворы	58
4.2. Реальные и сертифицированные образцы	50

4.3. Оборудование
4.4. Техника экстракционного эксперимента64
4.4.1. Традиционная экстракция в ИЖ64
4.4.2. Экстракция в образующиеся in situ ИЖ64
4.4.3. Экстракция в ДФВС ТНАВ – вода65
4.4.4. Анализ реальных и сертифицированных образцов после концентрирования в ДФВС ТНАВ – вода
4.4.5. Экстракция в ДФВС BztCl – (NH4)2SO4 – вода66
4.4.6. Экстракция в ДФВС ТВАВ – (NH4)2SO4 – вода66
4.4.7. Подготовка полосок нетканого полипропилена67
4.4.8. Анализ реальных и сертифицированных образцов после концентрирования в ДФВС ТВАВ – (NH4) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – вода
4.4.9. Расчет степени извлечения и коэффициента распределения:
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ69
Глава 5 Экстракция ионов металлов в аммониевые ионные жидкости
5.1. Экстракция ионов металлов в ИЖ TOALS и TOMAS71
5.1.1. Экстракция ионов металлов в TOALS и TOMAS в отсутствие комплексообразующих peareнтов
5.1.2. Экстракция 4-(2-пиридилазо)резорцина в TOALS и TOMAS72
5.1.3. Экстракция ионов металлов в TOALS и TOMAS в присутствии 4-(2- пиридилазо)резорцина
5.2. Экстракция ионов металлов в образующиеся in situ ИЖ
5.2.1. Экстракция ионов металлов в образующийся in situ TOALS
5.2.2. Экстракция ионов Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn при совместном присутствии в образующуюся in situ ИЖ TOALS
5.2.3. Экстракция ионов металлов в образующиеся in situ THADOSS и TBADOSS
5.2.3.1. Экстракция ионов металлов в образующийся in situ THADOSS
5.2.3.2. Экстракция ионов металлов в образующийся in situ TBADOSS
5.2.4. Определение ионов металлов методом МП-АЭС после экстракции в ИЖ91
Глава 6. Экстракция ионов металлов в двухфазных водных системах на основе аммониевых
солей96
6.1. Двухфазная система ТНАВ – вода98

6.1.1. Физико-химические свойства системы ТНАВ – вода
6.1.2. Экстракция ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода
6.1.2.1. Экстракция ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода в отсутствие комплексообразующих реагентов
6.1.2.2. Экстракция ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода в присутствии ПАР101
6.1.3 Определение металлов методом МП-АЭС после экстракции в ДФВС ТНАВ – вода
6.2. Двухфазная система BztCl – (NH4)2SO4 – вода115
6.2.1. Экстракция в двухфазной системе BztCl – (NH4) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – вода115
6.3 Двухфазная система ТВАВ – (NH4)2SO4 – вода118
6.3.1 Физико-химические свойства системы ТВАВ – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – вода118
6.3.2. Экстракция ионов металлов в системе ТВАВ – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – вода120
6.3.2. Определение металлов методом ИСП-АЭС после экстракции в ДФВС ТВАВ – (NH4) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – вода
ВЫВОДЫ130
ПРИЛОЖЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ136

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ:

- ИЖ ионные жидкость
- ГГИЖ гидрофильно-гидрофобная ионная жидкость
- ДФВС двухфазная водная система
- ПАР 4-(2-пиридилазо)резорцин
- КМЭ капельная микроэкстракция
- ММЭ мембранная микроэкстракция
- МЭДР микроэкстракция с диспергированием растворителя
- ЭТААС атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией
- ПААС атомно-асборбционная спектроскопия с пламенной атомизацией
- СФ спектрофотометрия
- Фл флуориметрия
- ИСП-АЭС атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
- МП-АЭС атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой
- DOSSNa диоктилсульфосукцинат натрия
- TOALS N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония
- TOMAS салицилат триоктилметиламмония
- THADOSS диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония
- TBADOSS диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония
- ТНАВ бромид тетрагексиламмония
- ТВАВ бромид тетрабутиламмония
- BztCl хлорид бензетония
- Aliquat® 336 хлорид триоктилметиламмония
- C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImTf<sub>2</sub>N бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия
- C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>ImTf<sub>2</sub>N бис(трифторметилсульфонил)имид 1-октил-3-метилимидазолия
- C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub> гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия
- С<sub>4</sub>С<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub> гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия
- С<sub>6</sub>С<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub> гексафторфосфат 1-гексил-3-метилимидазолия
- C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub> гексафторфосфат 1-октил-3-метилимидазолия
- С<sub>4</sub>С<sub>1</sub>ImBF<sub>4</sub> тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия
- Cyphos IL-101 хлорид тригексил(тетрадецил)фосфония
- Cyphos IL-104 2,4,4-триметилпентилфосфинат тригексил(тетрадецил)фосфония
- ПДТК пирролидиндитиокарбамат аммония

### **ВВЕДЕНИЕ**

Жидкость-жидкостная экстракция – важнейший метод разделения и концентрирования, часто являющийся неотъемлемым этапом подготовки образца к анализу. К его достоинствам относятся универсальность метода, доступность и простота выполнения. Наиболее часто в жидкостной экстракции применяют молекулярные органические растворители, которые, однако, имеют ряд недостатков (горючесть, летучесть, токсичность и т.д.). Переход к более «зеленым», экологически дружественным вариантам является одной из важных тенденций развития современной аналитической химии.

Исследования последних двух десятилетий показали, что ионные жидкости (ИЖ) могут служить экстракционными растворителями, потенциально способными заменить традиционные несмешивающиеся с водой органические разбавители. Привлекательно необычное сочетание физико-химических свойств ИЖ: низкое давление пара, высокая термическая и химическая стабильность, негорючесть, низкая (по сравнению с традиционными растворителями) токсичность. Варьируемые подбором катиона и аниона свойства - плотность, вязкость, полярность, растворимость в воде и др. - позволяют получать ИЖ с требуемыми для конкретной задачи свойствами.

Довольно широко ИЖ используют для экстракции ионов металлов. При этом ИЖ могут служить разбавителями для обычных экстракционных реагентов или выступать в роли самостоятельного комплексообразующего реагента благодаря наличию собственных комплексообразующих групп (комплексообразующие ИЖ).

Однако, несмотря на потенциальное многообразие ИЖ, пригодных для экстракции металлов, их практическому применению по-прежнему препятствуют дороговизна и недоступность ИЖ (особенно комплексообразующих); ограниченный ассортимент анионов, образующих гидрофобные ИЖ; недостаточно низкая растворимость ИЖ в воде, вызывающая потери ИЖ в процессе экстракции и загрязнение водных фаз.

Альтернативой наиболее распространенным гидрофобным ИЖ, включающим катионы диалкилимидазолия и фторсодержащие анионы, являются гидрофильногидрофобные ионные жидкости (ГГИЖ) – соли длинноцепочечных четвертичных аммониевых катионов с анионами замещенных карбоновых или сульфокислот. Эти ИЖ характеризуются хорошей биоразлагаемостью, содержат нетоксичные анионы, относительно дешевы, синтез их несложен. Отличительной особенностью этих ИЖ является то, что они имеют низкую растворимость в воде, но при этом сами растворяют значительное количество воды. ГГИЖ перспективны для экстракции, особенно для извлечения гидрофильных соединений.

Многообещающим и интересным с точки зрения повышения эффективности экстракции, простоты осуществления и отсутствия необходимости предварительного синтеза экстрагента является вариант микроэкстракции в ИЖ, образующуюся *in situ*. Так, гидрофобная ИЖ может быть получена, например, в ходе реакции обмена между гидрофильной ИЖ и соответствующей солью с гидрофобным анионом. Такой способ получения экстракционного растворителя позволяет не только избежать стадии предварительного синтеза экстрагента, но и сократить его расход и время достижения экстракционного равновесия.

Особенный интерес представляют также двухфазные водные системы (ДФВС), образующиеся в результате добавления высаливателей к водным растворам гидрофильных органических солей (а также некоторых полимеров, цвиттер-ионных и поверхностноактивных соединений). Чрезвычайно интересна, но гораздо менее известна способность некоторых твердых солей четвертичного аммония образовывать двухфазные системы жидкость-жидкость при контакте с водой без добавления высаливателей или каких-либо других внешних воздействий. Такие системы можно также получать *in situ* (в процессе экстракции) при добавлении к водному раствору аналита соответствующей соли, например, бромида тетрагексиламмония. Отличительной особенностью таких экстракционных систем является высокое содержание воды в органической фазе, а, следовательно, способность к солюбилизации гидрофильных соединений, в том числе и ионов металлов и их комплексов. Поскольку объем возникающей фазы обычно значительно меньше исходного, достигается существенное концентрирование.

Несмотря на большое количество публикаций по экстракции ионов металлов в ДФВС, примеры сочетания концентрирования ионов металлов в ДФВС с их последующим многоэлементным определением относительно немногочисленны. Во многом это связано с высокой вязкостью экстракта и большой концентрацией высаливателя, что может существенно ухудшать аналитические характеристики определения металлов.

7

Данная работа призвана расширить применение экстракционных систем на основе солей четвертичного аммония в аналитической химии, а также предложить новые варианты сочетания этих систем с методами группового определения металлов.

#### Цель работы

Целью настоящей работы являлось создание и исследование новых, доступных, простых в получении, не использующих традиционные растворители экстракционных систем на основе аммониевых солей, пригодных для количественной экстракции ионов металлов. В работе использовали гидрофильно-гидрофобные аммониевые ионные жидкости и двухфазные водные системы на основе аммониевых солей.

#### Задачи исследования:

- Исследовать экстракцию ионов тяжелых металлов (кадмия (II), кобальта (II), меди (II), никеля (II), свинца (II) и цинка (II)) в гидрофильно-гидрофобные аммониевые ионные жидкости в отсутствие и в присутствии комплексообразующих реагентов;
- Разработать вариант дисперсионной микроэкстракции в аммониевые ГГИЖ, образующиеся *in situ* при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость, на примере экстракции комплексов металлов;
- Исследовать экстракцию тяжелых металлов в ДФВС на основе солей четвертичного аммония; изучить физико-химические свойства таких ДФВС;
- Исследовать сочетание экстракционного концентрирования тяжелых металлов с применением аммониевых ИЖ и ДФВС на основе солей четвертичного аммония с многоэлементными методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной и микроволновой плазмой;
- Разработать методики концентрирования тяжелых металлов в ДФВС на основе солей четвертичного аммония с последующим определением методами атомно-эмиссионной спектроскопии и применить их к анализу реальных объектов.

#### Научная новизна

Предложен вариант дисперсионной микроэкстракции в аммониевые ГГИЖ: Nлауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS), диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADOSS) и диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония (TBADOSS), образующиеся in situ при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость. Экстракционные системы на основе THADOSS и TBADOSS пригодны для количественной экстракции тяжелых металлов из водных растворов В присутствии комплексообразующего реагента 4-(2пиридилазо)резорцина (ПAP). Впервые концентрирование использовано перед определением элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС).

Впервые для экстракционного концентрирования предложена двухфазная водная система на основе бромида тетрагексиламмония (THAB), не требующая введения высаливателя. Определены плотность, вязкость, содержание воды и полярность насыщенной THAB фазы; подобраны условия, обеспечивающие количественную экстракцию ионов тяжелых металлов. Показано, что ДФВС THAB – H<sub>2</sub>O пригодна для эффективного группового концентрирования тяжелых металлов с последующим определением методом МП-АЭС. Подобраны оптимальные приборные параметры определения металлов непосредственно в экстракте. Продемонстрировано, что концентрирование позволяет значительно улучшить пределы определения для образцов с высоким солевыми содержанием, например, для морской воды.

Изучена экстракция тяжелых металлов в ДФВС на основе солей четвертичного аммония, образующихся в присутствии высаливателя. Система на основе хлорида бензетония (BztCl) – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O предложена впервые. Система на основе бромида тетрабутиламмония (TBAB) – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O для группового концентрирования металлов применена впервые. Установлены условия, обеспечивающие количественную экстракцию. Также впервые реализовано сочетание концентрирования ионов металлов в присутствии реагента ПАР в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O с последующим многоэлементным определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для отделения малого объема экстракта от водной фазы для дальнейшего анализа использован методический прием - фильтрование пробы через пористый коллектор, пропускающий воду, но задерживающий экстракт. В качестве коллектора использован волокнистый нетканый полипропилен.

Показано, что новые экстракционные системы обеспечивают количественную экстракцию ионов тяжелых металлов, позволяют достигать высоких коэффициентов концентрирования, могут успешно сочетаться с такими методами атомной спектроскопии, как МП-АЭС и ИСП-АЭС.

#### Практическая значимость

Изученные в работе ионные жидкости представляют собой более дешевую и экологичную альтернативу наиболее широко используемым ионным жидкостям на основе катионов замещенного имидазолия и фторсодержащих анионов. Возможность их получения *in situ* при смешении в водном растворе солей, являющихся поставщиками катиона и аниона ИЖ, значительно упрощает практическую процедуру осуществления экстракции, позволяет избежать стадии предварительного синтеза экстрагента, обеспечивает быстрый и эффективный массоперенос.

Для получения ДФВС на основе бромида тетрагексиламмония в отличие от традиционных систем не требуется введение высаливателя. Это существенно упрощает экстракционную систему и способ ее получения, а также снижает влияние солевого состава исследуемого образца на свойства образующегося экстракта. Показано, что концентрирование металлов в ДФВС ТНАВ – H<sub>2</sub>O позволяет избежать негативного влияния солевого фона и значительно снизить пределы определения металлов при последующем определении методом МП-АЭС в образцах с высоким солевым содержанием.

Широкий диапазон концентраций фазообразующих компонентов, в котором наблюдается образование ДФВС ТВАВ – (NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования за счет образования малого объема органической фазы.

Показано, что применение нетканого полипропилена в качестве пористого коллектора позволяет проводить отделение и сбор экстракта малого объема, избежать стадии центрифугирования образца, что сокращает время анализа. Фильтрование через нетканный полипропилен дает возможность проводить концентрирование аналитов из больших объемов проб, в тех случаях, когда разделение фаз центрифугированием затруднительно.

Разработана методики экстракционного концентрирования металлов в двухфазной системе на основе бромида тетрабутиламмония с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, позволяющая получать крайне низкие пределы обнаружения. Для образцов с высоким солевым содержанием можно ожидать еще большего улучшения аналитических характеристик, так как концентрирование происходит уже из растворов с высокой концентрацией высаливателя.

#### На защиту выносятся:

- Условия получения экстракционных систем на основе ГГИЖ, образующихся in situ в водных растворах: TOALS из N-лауроилсаркозината натрия и бромида тетраоктиламмония; диоктилсульфосукцинатов тетрагексиламмония (THADOSS) и тетрабутиламмония (TBADOSS) из диоктилсульфосукцината натрия и соответствующего бромида тетраалкиламмония.
- Результаты изучения экстракции ионов металлов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в образующиеся *in situ* гидрофильно-гидрофобные ионные жидкости (ГГИЖ) TOALS, THADOSS, TBADOSS в присутствии 4-(2-пиридилазо)резорцина.
- Условия получения новой ДФВС на основе бромида тетрагексиламмония и количественной экстракции ионов металлов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в ДФВС. Сочетание экстракционного концентрирования металлов в ДФВС ТНАВ-вода с определением методом МП-АЭС, а также результаты определения металлов в морских водах или других объектах с высоким солевым содержанием.
- Условия количественной экстракции ионов металлов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в системе бромид тетрабутиламмония (TBAB) – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода. Результаты применения нетканого полипропилена для разделения фаз и сбора малого объема экстракта в ДФВС при концентрировании металлов. Сочетание экстракционного концентрирования металлов в системе *TBAB–(NH4)2SO4–вода* с определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивносвязанной плазмой (ИСП-АЭС), а также результаты определения металлов в образцах родниковой и колодезной воды и сертифицированных образцах поверхностных и сточных вод.

#### Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа, статистической оценкой погрешностей и сходимости результатов измерений, а также высокой воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью с результатами анализа стандартных образцов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2005), Научной конференции грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-века» (Москва, 2016), X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург, 2017), XIX Euroanalysis 2017 (Стокгольм, 2017), Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в научных изданиях, индексируемых Wb of Science, Scopus, RSCI, изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки РФ и 5 тезисах докладов международных и всероссийских конференций.

- Smirnova S.V., Samarina T.O., <u>Ilin D.V.</u>, 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, no. 10. — P. 6323–6331. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01136 (импакт-фактор: 6,35)
- 2. Смирнова С.В., Самарина Т.О., <u>Ильин Д.В.</u>, Плетнев И.В., Золотов Ю.А. Метод возникающего растворителя: экстракция ионов металлов из водных растворов в образующуюся *in situ* ионную жидкость // Доклады Академии наук. 2016. Т. 469, № 6. С. 691–693. DOI: 10.7868/S0869565216240130 (импакт-фактор: 0,625)
- 3. Смирнова С.В., Самарина Т.О., <u>Ильин Д.В.</u>, Плетнев И.В. Солюбилизация 4-(2пиридилазо)резорцина в гидрофильно-гидрофобных ионных жидкостях и экстракция ионов тяжелых металлов из водных растворов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2015. Т. 56, № 5. С. 32–37. (Smirnova S.V., Samarina T.O., Il'in D.V., Pletnev I.V. Solubilization of 4-(2-Pyridylazo)resorcinol in Hydrophobic– Hydrophilic Ionic Liquids and Extraction of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2015. V. 12. N. 5. P. 32–37. DOI: 10.3103/S0027131415050120) (импактфактор: 0,664)

**Личный вклад автора** заключался в постановке и проведении научных экспериментов, анализе, систематизации полученных результатов, а также в подготовке научных статей, опубликованных в соавторстве, и докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Представленная диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, включает 43 рисунка и 19 таблиц. Состоит из введения, 3 глав обзора литературы, 1 главы экспериментальной части и 2 глав, представляющих результаты исследований и их обсуждение, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 257 источников, и приложения.

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## Глава 1. Аммониевые ионные жидкости, их свойства и применение в экстракции ионов металлов

#### 1.1. Общие сведения об ионных жидкостях

Начало понятию «ионные жидкости» положило исследование Паулем Вальденом в 1914-ом году [1] физических свойств нитрата этиламмония, полученного нейтрализацией этиленамина концентрированной азотной кислотой. Согласно простейшему определению, данному Вальденом, ионные жидкости (ИЖ) – соли, температура плавления которых менее 100 °C. Эта температура не имеет какого-либо химического или физического значения, но этого определения придерживаются и по сей день.

Несмотря на столь давнее открытие, период активного поиска, синтеза, исследования и применения ИЖ начался два - три десятилетия назад. Это тесно связано с увеличением внимания к "зеленой", "экологически дружественной" химии. Действительно, ИЖ обладают пренебрежимо малым давлением паров, они нелетучи и, соответственно, не имеют запаха, обычно невзрывоопасны, часто негорючи и имеют низкую по сравнению с традиционными растворителями токсичность. ИЖ сочетают свойства ионных соединений с сольватирующей способностью молекулярных растворителей. Наконец, важным достоинством ИЖ является возможность варьирования катиона и аниона ИЖ для подстройки свойств растворителя под конкретную задачу. По сильно преувеличенной оценке Роджерса с сотр. [2] число возможных сочетаний катионов и анионов в ионных жидкостях может составлять до  $1 \cdot 10^{18}$ . По мнению авторов [3], ссылающихся на базу данных NIST IL Thermo, основанную на физико-химических работах, число ИЖ дает величину ~  $10^4$ . Это более чем на порядок больше, чем число молекулярных растворителей [5].

Наиболее распространенные анионы ИЖ представлены на рис. 1 – это галогениды, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, и др. В качестве катиона в ИЖ могут входить катионы замещенного аммония, фосфония, гуанидиния, пиридиния, пиридазиния, N,N-имидазолия и др. (рис. 2).



Рис. 1. Наиболее распространенные анионы ИЖ; а) органические б) неорганические; *бис*(трифторметилсульфонил)имид (Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, XIII), анионы (перфтор)карбоновых (XIV), амино-(XV), (перфтор)алкилсульфо- (XVI) и (перфтор)алкилсульфоновых (XVII) кислот, бензоат (XVIII), салицилат (XIX), тиосалицилат (XX), дигексилсульфосукцинат (DHSS<sup>-</sup>, XXI), тозилат (TosO<sup>-</sup>, XXII) и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинат (DTMPP<sup>-</sup>, XXII).



Рис. 2. Наиболее распространенные катионы ИЖ; а) органические б) неорганические; катионы алкилзамещенных аммония (I), п-гидроксилалкиламмония (II), фосфония(III), гуанидиния (IV), пиридиния (V), пиридазиния (VI), пиримидиния (VII), пиразиния (VII), имидазолия (IX), пиразолия (X), 4-амионо-1,2,4-триазолия (XI) и бензимидазолия (XII).

К сожалению, наиболее распространённые сегодня диалкилимидазолиевые ИЖ с фторированными анионами имеют ряд серьезных недостатков, некоторые из них напрямую связаны с наличием фтора в анионе. Наиболее существенным ограничением является относительно высокая стоимость фторированных ИЖ. Также стоит отметить, что фторсодержащие анионы могут претерпевать гидролиз, в результате которого образуются опасные продукты для здоровья человека и окружающей среды. Например, ИЖ с анионом PF<sub>6</sub><sup>-</sup> претерпевают в водном растворе гидролиз с образованием HF. Более того, фторированные анионы могут обладать низкой биоразлагаемостью. В частности, один из наиболее распространенных гидрофобных ИЖ. анионов бис(трифторметилсульфонил)имид,  $(CF_3SO_2)_2N^2$ , по мнению авторов обзора [6], обладает "ярко выраженным токсикологическим потенциалом". Катионная составляющая наиболее распространенных диалкилимидазолиевых ИЖ зачастую не обладает желаемой гидрофобностью, что приводит к повышенной растворимости ИЖ в воде и ее потерям в ходе экстракции.

Альтернативой наиболее распространенным гидрофобным ИЖ. сегодня включающим катионы диалкилимидазолия и фторсодержащие анионы, являются нефторированные ионные жидкости на основе катионов четвертичного аммония и замещенных анионов карбоновых и сульфокислот. Это, в частности, салицилат триоктилметиламмония (TOMAS), N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) и дигексилсульфосукцинаты тетрагексил- и тетрабутиламмония (THADOSS и TBADOSS, соответственно). Эти ИЖ характеризуются хорошей биоразлагаемостью, содержат нетоксичные анионы, относительно дешевы по сравнению с типичными фторированными и комплексообразующими ИЖ, синтез их несложен. Отличительной особенностью этих ИЖ является то, что они имеют низкую растворимость в воде, но при этом характеризуются высоким содержанием растворенной воды (после насыщения) и, следовательно, являются гидрофильными. Такое необычное сочетание свойств «гидрофильно-гидрофобных» ИЖ (ГГИЖ) позволяет использовать их для эффективной экстракции различных полярных соединений.

#### 1.2. Физико-химические свойства аммониевых ионных жидкостей

Среди всех азотосодержащих ИЖ (на основе катионов имидазолия, пиролидиния, пиридиния, аммония и других) ИЖ на основе аммониевых катионов обладают наименьшей стоимостью и токсичностью [7]. Многие соли четвертичного аммония широко применяются в промышленности и лабораториях как катализаторы межфазного переноса, поверхностно-активные вещества и бактерициды. Наиболее известным примером является ИЖ под коммерческим названием "Aliquat<sup>®</sup> 336", которая является смесью хлоридов триоктилметиламмония и тридецилметиламмония. Aliquat<sup>®</sup> 336 является важным экстрагентом, и его применение активно исследовалось еще с 50-х годов 20-го века, когда понятие "ионная жидкость" не было столь популярным. Aliquat<sup>®</sup> 336 широко применяется в промышленности в качестве катализатора межфазного переноса и гидрометаллургии, благодаря чему эта ИЖ производится в крупных количествах. Так, например, Aliquat<sup>®</sup> 336 можно свободно приобрести в фасовке по 176,9 или 884,5 кг [8].

Благодаря доступности и относительно невысокой цене Aliquat<sup>®</sup> 336 применялся не только как экстрагент, но и как исходный реагент для синтеза новых ИЖ. Простым замещением хлорид-иона на другие анионы [9] было получено огромное множество новых ИЖ, физико-химические и экстракционные свойства которых были тщательно изучены. В табл. 1 представлены примеры аммониевых ИЖ и некоторые их физико-химические свойства, описанные в литературе.

	Таблица 1.	Физико-химические	свойства	аммониевых ИЖ	[10]	1
--	------------	-------------------	----------	---------------	------	---

	Ионная жидкость			Основные свойства ИЖ (данные для уравновешенных с водой ИЖ)					
No	Катион	Ашнон	тк	Плотность,	Вязкость при 25 °C, сПз	Взаимная растворимость ИЖ с водой			
712	Катион	Анион	ГЛИОН ГЛЛ, К Г/МЛ	г/мл		ИЖ в воде, моль/л	Воды в ИЖ, масс. %		
I Aliquat <sup>®</sup> 336	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl <sup>-</sup>	К	0,885 (0,9065)	1,450 (79,05)	_	4,3 (20,3)	[11]	
Π	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	NO <sub>3</sub> -	к	0,9126	199,9	_	_	[12]	
III	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	SCN <sup>-</sup>	К	_	1,017	_	8,7ª	[13]	

IV	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		К	0,94	3860	_	0,21(17)	[14]
V	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$O_{-} O_{-} O_{-$	К	_	_		_	[15]
VI	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$\begin{array}{c} H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ CH_{3} \\ CH_{3$	к	0,987	17,00		(21,0)	[16]
VII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$H_3C$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $H_3C$ $CH_3$	к	(0,993)	_	_	$461,6^{6}$ $(5518,4)^{6}$	[16]

VIII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	оС <sub>9</sub> Н <sub>19</sub>	к	_	_	_	_	[17]
IX	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	N <sup></sup> CN	к	_	300		2,9 <sup>a</sup>	[13]
Х	$H_{3}C$ $+C_{8}H_{17}$ $H_{17}C_{8}^{N}C_{8}H_{17}$		к	1.019 (0,987)	_	_	10,2	[16]
XI	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	К	1,042 (1,007)	_	_	967,2 <sup>6</sup> (8760,8) <sup>6</sup>	[16]

XII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		к	_	_	_	2289,3 <sup>6</sup>	[18]
XIII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$H_3C$ $CH_3$	к	_	_	_	2363,3 <sup>6</sup>	[18]
XIV	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	К	0,88	_	_	0,1 (24.5)	[19]
XV	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		280,23	0,974	542,75	_	3000 <sup>6</sup> (6500) <sup>6</sup>	[20]

XVI	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		К	0,875	1234	_	7200 <sup>6</sup>	[21]
XVII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O O CH <sub>3</sub>	к	0,94	5242	_	0,23 (15,1)	[14]
XVIII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C8H17 0 0	К	- 1,021 (0,959)	1,370	_	876,8 <sup>6</sup> (10348,8) <sup>6</sup>	[13]

XIX	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C9H19 O O O	К	- 0,979 (1,0975)	2856	_	- 420,8 <sup>6</sup> (9448) <sup>6</sup>	[21]
XX	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O CH <sub>3</sub>	К	0,889	1,047	_	9800 <sup>6</sup>	[22]
XXI	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		К	_	2,824	_	2,3ª	[14]

XXII TOMAS	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O OH	305,8 (< 255)	0,943 (0,942)	(202,78)	2,0.10-4	0,18 (4,83)	[23]
XXIII	H <sub>3</sub> C +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	SH O O	к	0,95	3220	_	1,54 (4,1)	[16]
XXIV	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> +-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		к	0,993	373	3.10-2	(8,9)	[23]
XXV	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> +-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H <sub>3</sub> C H <sub>3</sub> C O O CH <sub>3</sub>	к	_	_	_	1,2	[16]
XXVI THADHSS	$H_{11}C_5 + C_5H_{11}$ $H_{11}C_5 + C_5H_{11}$ $C_5H_{11}$		к	0,978	517	3.10-3	(6,0)	[23]

XXVII	$H_{13}C_{6}$ $H_{13}C_{6}$ $H_{13}C_{6}$ $C_{6}H_{13}$		к	0,968	639	2.10-4	(4,5)	[23]
XXVIII	$H_{13}C_6 + C_6H_{13}$ $H_{13}C_6 + C_6H_{13}$ $C_6H_{13}$	$H_3C$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $CH_3$ $O$ $O$ $O$ $CH_3$ $O$	к	0,975	_	8,6.10-5	(5,0)	[22]
XXIX	H <sub>15</sub> C <sub>7</sub> +-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> H <sub>15</sub> C <sub>7</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	$H_3C$ $CH_3$	к	0,961	690	2.10-5	(3,7)	[23]
XXX	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		к	0,952	759	_	(3,6)	[23]

XXXI	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O-S=O	К	0,93	1720	_	(4)	[24]
XXXII	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> +-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H <sub>25</sub> C <sub>12</sub> O // // 0	293	0,92	1,010	_	(2,8)	[25]
XXXIII TOALS	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	0 CH <sub>3</sub> 0 N 0 C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	299,7	0,924	(71,7)	1,1.10-5	10,7 (13,2)	[22]

XXXIV	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	К	0,883	1280	_	6900 <sup>6</sup>	[21]
XXXV	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	К	0,884	1321 (183,1)	_	10880 <sup>6</sup> 0,49 (10,8)	[21]

а – значение в мкг (H<sub>2</sub>O) на мг (ИЖ) б – значение в мг/л

к – ИЖ жидкая при комнатной температуре Значение без скобок – для чистой ИЖ, в скобках – для ИЖ, уравновешенной с водой

#### 1.2.1. Плотность

Для большинства органических разбавителей значения *плотности* находятся в интервале от 0,6 до 1,7 г/см<sup>3</sup>, для ИЖ этот диапазон составляет от 0,8 до 3,3 г/см<sup>3</sup> [27]. Как правило, плотность не является основным критерием использования ИЖ в экстракции. Однако, отделение органической фазы удобнее проводить, когда водная фаза находится над органической.

В отличие от большинства имидазолиевых ИЖ, которые по большей части тяжелее воды [28], плотность аммониевых ИЖ может меняться в широком диапазоне, при этом большинство из них легче воды [29], что может затруднять их применение в экстракции.

#### 1.2.2. Термическая стабильность

Термическая стабильность ИЖ главным образом зависит от природы аниона [30]. Тем не менее фосфониевые и имидазолиевые ИЖ демонстрируют более высокую термическую стабильность, чем аммониевые ИЖ. Это может стать важным фактором для применения ИЖ в газовой хроматографии в качестве неподвижной фазы или для использования ИЖ в качестве экстрагента в экстракции при повышенных температурах. Для сравнения, применение большинства аммониевых ИЖ невозможно при температурах выше 100 °C, в то время как температура разложения, например, фосфониевых ИЖ лежит в диапазоне от 150 до 300 °C.

#### 1.2.3. Вязкость

Главным недостатком при использовании ИЖ в качестве растворителей в экстракции является их относительно высокая вязкость. Вязкость ИЖ варьируется в пределах от 22 до 40000 сПз [27]. В то же время, при комнатной температуре вязкость воды составляет 1 сПз, а для большинства традиционных разбавителей - от 0,2 до 100 сПз [27]. Высокая вязкость ИЖ сопряжена с их немаловажным достоинством, низким давлением паров, оба свойства ИЖ обусловлены сильными кулоновскими взаимодействиями ионных составляющих растворителя. Для большинства промышленных процессов вязкость является важной характеристикой растворителя, так как чем выше вязкость, тем сложнее осуществлять двухфазный процесс.

Зависимость вязкости от природы катиона/аниона ИЖ продемонстрирована в нескольких работах [11; 13; 14; 31]. Можно отметить, что ИЖ на основе аммониевых катионов обладают большей вязкостью по сравнению с фосфониевыми и имидазолиевыми ИЖ. Тем не менее вязкость зависит не только от природы и размера катиона, но и от природы аниона. Например, ИЖ с анионом  $[Tf_2N]^-$  чаще всего имеют меньшую вязкость по сравнению с ИЖ с другими анионами. Измерения вязкости для ИЖ на основе Aliquat<sup>®</sup> 336

и катиона диметилгексилгуанидиния показали, что наличие объемного ароматического аниона, такого как сахарин, приводит к увеличению вязкости ИЖ [13]. Вязкость ИЖ существенно определяется их склонностью к образованию водородных связей и силой вандер-Ваальсовых взаимодействий, сильно зависящих от типа аниона. Наличие длинных алкильных заместителей на катионе приводят к увеличению вязкости за счет более сильных ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, тогда как делокализация заряда на анионе, как правило, способствует снижению вязкости за счет ослабления водородной связи с катионом [12]. Так, ИЖ с дицианоамидными анионами обладают относительно низкой вязкостью [13].

Большинство ИЖ на основе катионов четвертичного аммония обладает вязкостью в диапазоне 100 – 1500 сПз, которая зависит от размера катиона [32].

Влияние температуры на вязкость ИЖ продемонстрировано в работах [13; 33]. Как можно было ожидать, с увеличением температуры вязкость падает для всех рассмотренных ИЖ. Например, вязкость ИЖ на основе Aliquat<sup>®</sup> 336 при нагревании до 80 – 100 °C падает до значений ниже 100 сПз.

Вязкость ИЖ также может быть снижена путем добавления воды, органических растворителей или других соединений. Например, безводная ИЖ бис(2,4,4триметилпентил)фосфинат трикаприлметиламмония является практически не текучим гелем, то есть обладает крайне высокой вязкостью. После уравновешивания с водой или масляной кислотой или додеканом вязкость ИЖ снижается более чем на два порядка, с  $7,9\cdot10^4$  сПз до  $1,7\cdot10^2$  сПз [34]. Авторы объясняют такой эффект нарушением ярко выраженной структуры безводной ИЖ при разбавлении молекулярным растворителем. Снижение вязкости при смешивании ИЖ с водой может объясняться экранированием электростатических взаимодействий между ионами молекулами воды [28].

#### 1.2.4. Смешиваемость с водой, гидрофильность/гидрофобность

Для ИЖ, применяемых в качестве экстракционного растворителя, важнейшей характеристикой является взаимная растворимость ИЖ с водой. Экстракционный растворитель должен не смешиваться с водой (или другой жидкостью, из которой проводится экстракция). Это подразумевает ограниченную растворимость экстрагента в воде. В то же время растворимость воды в экстрагенте может быть довольно высокой. Примером могут служить гидрофильно-гидрофобные ИЖ [35].

Взаимная растворимость ИЖ с водой в значительной степени зависит от температуры, система ИЖ – вода может обладать верхней или нижней критической температурой растворения (ВКТР или НКТР, соответственно), ниже или выше которой наблюдается образование второй фазы [36].

Наличие ВКТР характерно и для молекулярных растворителей, и для ИЖ. Среди молекулярных растворителей наиболее известным примером является двухфазная система фенол – вода, образующаяся при температуре ниже 66 °C [37]. Эта система интересна еще и тем, что один из ее компонентов, "растворителей", при комнатной температуре находится в твердом состоянии, температура плавления фенола – 41 °C. Тем не менее, система фенол-вода широко применяется для разделения веществ в биохимии, например, для выделения и очистки белков и нуклеиновых кислот [38].

Примером системы с ВКТР является нитрат (бензил)диметилалкиламмония – вода, температура растворения которой T = 360,8 K [39]. Вода как полярный растворитель может взаимодействовать с анионом ИЖ, нитратом, но длинные алкильные заместители катиона ИЖ ограничивают взаимодействие с водой, что приводит к несмешиваемости с водой при комнатной температуре.

Таким образом, смешиваемость ИЖ с водой главным образом зависит от природы ионов, составляющих ИЖ, при этом анион оказывает большее влияние на смешиваемость с водой алкилимидазолиевых ИЖ. Катионы алкилимидазолия образуют гидрофильные ИЖ с галогенид-, фосфат-, ацетат- и карбоксилат-анионами. В случае аммониевых ИЖ наличие длинных алкильных заместителей на катионе значительно снижает их смешиваемость с водой. Некоторые аммониевые ИЖ даже с гидрофильными галогенид-анионами могут не смешиваться с водой [11; 40].

Недавно синтезирован и описан ряд новых ИЖ на основе солей четвертичного аммония и нефторированных анионов: N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS), салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) и дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADHSS) [22]. Эти ИЖ обладают крайне низкой растворимостью в воде, но содержат большое количество растворенной воды при насыщении, следовательно, могут называться "гидрофильно-гидрофобными".

Растворимость TOMAS, TOALS и THADHSS в воде относительно низкая и составляет  $(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$  моль/л,  $(1,1 \pm 0,5) 10^{-5}$  моль/л и  $(8,6 \pm 0.2) \times 10^{-5}$  моль/л [22; 41], соответственно. Эти значения значительно ниже по сравнению с приводимыми для "классических" имидазолиевых ИЖ с фторированными анионами, используемых в экстракции (например, 0,075 моль/л для [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] и 0,018 моль/л для [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] [41; 42]) и находятся практически на одном уровне с молекулярными органическими растворителями гексаном и гептаном. Безусловно, такая низкая растворимость ИЖ в воде может стать преимуществом в экстракции, поскольку снижаются потери экстракционного растворителя и появляется возможность получать высокие коэффициенты

концентрирования путем увеличения объема водной фазы и уменьшения объема органической.

Растворимость воды в ГГИЖ можно назвать высокой. Уравновешенные с водой TOALS, TOMAS и THADHSS содержат в себе 13,2, 4,83 и 5,0 мас. % воды, соответственно, что составляет 0,86, 0,59 и 0,68 в мольных долях. Согласно Мойеру и Сун [43] "мокрыми растворителями" (wet solvents) считаются растворители с мольной долей воды более 0,13, таким образом TOALS, TOMAS и THADHSS можно назвать «крайне мокрыми» растворителями. Более того, эти ИЖ содержат в себе воды даже больше, чем "самые увлажненные" из известных молекулярных растворителей ( $\chi_w$  0,42 для три-н-бутилфосфата; 0,52 для н-бутанола и 0,67 для фенола [4]). Необычные гидрофильно-гидрофобные свойства TOALS, TOMAS и THADHSS хорошо иллюстрирует рис.3, представляющий взаимную растворимость ИЖ, молекулярных растворителей и воды [10]. Как можно видеть, ГГИЖ TOALS, TOMAS и THADHSS на диаграмме удалены от традиционных молекулярных растворителей и от классических ИЖ.



Рис. 3. Взаимная растворимость воды и некоторых несмешивающихся с водой растворителей (молекулярных и ИЖ)

Низкая растворимость ГГИЖ в воде объясняется относительно высокой гидрофобностью длинноцепочечных алкиламмониевых катионов. Высокая растворимость воды в ГГИЖ, напротив, достигается за счет относительно гидрофильных анионов – салицилата, N-лауроилсаркозината и дигексилсульфосукцината.

Состояние воды (гидратационная вода, кластеризованная вода, вода в виде обратных мицелл, кристаллогидратов или других агрегатов) в таких «мокрых» растворителях попрежнему до конца не установлено [44]. Так, высокое содержание воды, более 20 мас.% установлено для ИЖ с катионами триалкилметиламмония (с 6, 8 и 10 атомами углерода в алкильной цепи) и анионом бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом, синтезированных и исследованных Шлоссером с сотр. [45]. Было установлено наличие обратных мицелл и кластеров воды в уравновешенных с водой ИЖ. Размеры мицелл составили от 3,8 до 9,0 нм. В растворе, содержащем 69 мас.% ИЖ (раствор ИЖ в додекане), уравновешенной с водой, были обнаружены только крупные агрегаты, размером 147 нм, а содержание воды 21% составило (масс.). Авторы предположили, что образуются крупные супрамолекулярные структуры с неполярными доменами и полярными доменами, включающими в себя воду.

#### 1.3. Применение аммониевых ИЖ для экстракции ионов металлов

Первые сообщения об использовании ИЖ для экстракции металлов появились еще в 1990-х годах. В этих работах использовали ИЖ на основе катионов диалкилимидазолия и фторированных анионов. ИЖ такого типа теперь считаются уже классическими для экстракции. Широкое применение классических ИЖ в качестве экстракционных растворителей связано с низкой растворимостью их воде, относительно невысокой вязкостью и высокой сольватирующей способностью по отношению к соединениям разных классов.

Для экстракционных целей ИЖ могут использоваться в качестве разбавителей для традиционных экстрагентов, это, так называемые, координационно-инертные ИЖ. Ионные жидкости с функционально активными группами, включенными в их катионную/анионную составляющую, координационно-активные или комплексообразующие ИЖ, могут применяться в качестве экстрагентов. Частным случаем таких ИЖ являются высокоспециализированные ИЖ, ВСИЖ (task-specific ionic liquids, TSIL), которые создают специально под конкретную экстракционную задачу.

К сожалению, недостатки классических ИЖ весьма существенны. Прежде всего, это относительно высокая стоимость ИЖ. Гидрофобность классических имидазолиевых ИЖ обусловлена, в том числе и наличием фторсодержащих анионов, главным недостатком которых является неустойчивость по отношению к гидролизу. Возможное образование HF

представляет серьезную угрозу экологии [46]. Недостаточная гидрофобность ИЖ приводит к потерям компонентов ИЖ в процессе экстракции.

В целом, за последние десятилетия отмечена высокая активность в поиске новых не смешивающихся с водой ИЖ, не содержащих фторированных компонентов, а также в поиске новых катионных составляющих ИЖ в качестве альтернативы диалкилимидазолиевым. Актуальны более дешевые, более доступные ИЖ, с улучшенными свойствами, полезными для экстракции.

Особый интерес представляют ИЖ на основе гидрофобных длинноцепочечных катионов четвертичного аммония и фосфония. Один из известнейших примеров таких ИЖ - хлорид триоктилметиламмония, Aliquat<sup>®</sup> 336. Aliquat<sup>®</sup> 336 чаще всего используют в качестве экстрагента, разбавляя органическими растворителями (толуол, керосин, ТБФ, гексан, ксилол, хлороформ и др.), прежде всего для снижения относительно высокой вязкости ИЖ.

Многочисленные работы посвящены детальному исследованию экстракции ряда переходных и постпереходных металлов в ИЖ на основе катиона тетраалкиламмония, в первую очередь в Aliquat<sup>®</sup> 336. Экстракцию металлов проводят из кислых водных растворов, например, Cd(II), Fe (III), Co(II), Ni(II) и Hg(II) из растворов соляной кислоты кислоты [47; 48]. В работе [49] показана возможность успешного разделения Co(II) и Ni(II) в сернокислых растворах с использованием Aliquat<sup>®</sup> 336, растворенного в керосине. Оптимальный рН для экстракции Co(II) 5,5-6,5; Ni(II) при этом рН практически не экстрагировался. Кроме того, Aliquat<sup>®</sup> 336 может применяли для эффективного выделения кобальта и никеля из отработанных никель-металлогидридных аккумуляторов.

Механизм экстракции с Aliquat<sup>®</sup> 336 – анионнообменный либо включает извлечение хлоридных/сульфатных комплексов металлов в виде ионных ассоциатов. Экстракция при этом существенно зависит от состава водной фазы и pH. Эффективное извлечение металла легко достигается путем изменения pH. Ионы металлов Fe(III), Zn(II) и Cd(II) практически количественно (R>94%) экстрагировали в хлорид триоктилметиламмония из солянокислых растворов в отсутствие комплексообразующих реагентов [50].

Однако, применение Aliquat<sup>®</sup> 336 в экстракции имеет несколько недостатков. Вопервых, из-за высокой вязкости Aliquat<sup>®</sup> 336 в основном применяют в виде растворов в органических растворителях. Во-вторых, механизм экстракции представляет собой процесс анионного обмена, и, следовательно, на экстракцию может влиять состав водной фазы. Кроме того, использование органических растворителей может представлять риск для окружающей среды.

Для повышения селективности и эффективности извлечения ионов металлов экстракцию в ИЖ можно проводить в присутствии комплексообразующих агентов, которые вводят либо в водной раствор, либо в фазу ИЖ [51]. Добавление традиционных экстрагентов таких как каликсарены, производные хинолина, дитизон и краун-эфиры непосредственно в фазу ИЖ приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения ионов металлов в системе ИЖ – вода [51–54]. Как правило, экстракция в ИЖ более эффективна, чем В традиционные молекулярные растворители. Водорастворимые комплексообразующие реагенты для экстракции токсичных металлов из реальных матриц практически не применяют.

#### 1.3.1. Экстракция в комплексообразующие аммониевые ИЖ

Активно развивающимся и перспективным направлением в экстракции ионов металлов является применение комплексообразующих ионных жидкостей. Эти ионные жидкости содержат подходящие функционально-аналитические группы (ФАГ), привитые к катиону или аниону ИЖ, и сочетают в себе свойства ионной жидкости со свойствами классических экстрагентов. Такие ИЖ заменяют комбинацию ИЖ + комплексообразующий реагент, тем самым устраняют проблемы, возникающие из-за несмешиваемости экстрагента и ИЖ, потери комплексообразующего агента за счет распределения в водную фазу, облегчают регенерацию растворителя [55].

Экстракция ионов металлов комплексообразующими имидазолиевыми ИЖ часто включает ионный обмен, в результате которого компоненты ИЖ катион или анион переходит в водную фазу, обмениваясь на соответствующий комплекс металла, извлекающийся из водной фазы. При этом загрязнение водных фаз компонентами ИЖ и, соответственно, потери ИЖ могут быть весьма существенными.

В состав ИЖ могут входить активные анионы, способные образовывать комплексы с ионами металлов, тем самым способствуя их извлечению. Ряд гидрофобных аммониевых ИЖ был получен замещением хлорид-аниона в Aliquat<sup>®</sup> 336 на другие неорганические (например, нитрат, тиоционат, карбонат, сульфат) или органические (тиосалицилат [TS], салицилат [Sal], тозилат [Tos], бензоат [BA], 2-(метил)бензоат [MTBA], гексаноат [Hex],

олеат [Olt]) анионы, которые являются потенциальными лигандами для взаимодействия с ионами металлов. Некоторые комплексообразующие ИЖ, прочно связывающиеся с ионами металлов за счет комплексообразования и обеспечивающие селективное извлечение, можно отнести к ВСИЖ.

Например, многие карбоксилаты способны образовывать прочные связи с ионами металлов. Авторы [9] получили комплексообразующих ИЖ из Aliquat<sup>®</sup> 336, среди которых были и карбоксилатные ИЖ. В то же время авторы [14] представили ряд комплексообразующих ИЖ, полученных из аммониевой Aliquat<sup>®</sup> 336 и фосфониевой СҮРНОЅ IL 104 (бис(2,4,4-триметилфенил)фосфинат тригексил(тетрадецил)фосфония) замещением аниона на [TS], [BA], [MTBA], фенилтиоацетат, [Sal], ванилат и тетрафенилборат анионы. И аммониевые, и фосфониевые ИЖ с анионами [MTBA] и [TS] были применены для экстракции платины в варианте мембранной экстракции.

Необходимо отметить, что комлпексообразующие ИЖ, полученные из коммерчески доступных Aliquat<sup>®</sup> 336 и CYPHOS IL 104, с анионами [SCN], [TS], [MTBA] и [Sal] активно исследованы в качестве экстрагентов для экстракционного разделения и концентрирования ионов металлов, а также для последующего их определения методами оптической спектроскопии, электрохимии или хроматографии. Так, например, была показана практически количественная экстракция (до 90%) Ag(I), Hg(II) и Pt(VI) в аммониевые ИЖ тиоцианат тетраоктиламмония, 2-метилтиобензоат тетраоктиламмония, TOMAS и тиосалицилат триоктилметиламония (TOMATS) ; извлечение Cu(II) в тиосалицилат триоктилметиламония ор5%. Экстракция Cd(II), Ni(II), Cr(III,VI) и As(V) в бензоат, 2-метилбензоат, тиолсалицилат и тиоцианат триоктилметиламония в варианте капельной микроэкстракции не превышала 16% [56].

Высокая эффективность  $(D>1\cdot10^4)$  и селективность экстракции ионов Cd(II) получена для ИЖ ТОМАТЅ с тиосалицилат-ионом; количественной экстракции кадмия из природных/минеральных вод не мешает присутствие ЩМ и ЩЗМ [19].

Аммониевую ИЖ фталат тетрабутиламмония применяли для экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Y(III), Nd(III) и Fe(III) из водных растворов [20]. Эффективность экстракции уменьшалась в ряду: U(VI) > Th(IV) > Fe(III) > Y(III) Nd(III)  $\approx$  La(III). Ионы металлов U(VI) и Th(IV) эффективно отделяли от Y(III) и Nd(III) экстракцией в ИЖ при pH 2 из азотнокислых растворов, однако Fe(III) также экстрагировалось (извлечение > 50%) в диапазоне pH 0,5 – 2,0.

Исследована экстракция ряда переходных металлов в ИЖ – ТОМАЅ и TOALS. Степень извлечения ионов Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в ИЖ ТОМАЅ составила 99% и 89%, соответственно, при соотношении  $V_{UK}$ : $V_8 = 1:5$  в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов. С уменьшением pH эффективность извлечения ионов металлов резко уменьшалась, что, вероятно, связано с нежелательным протонированием салицилат-аниона. Максимальное значение коэффициента распределения Fe<sup>3+</sup> (log D = 2,70, pH = 3,0, 1·10<sup>-3</sup>) в ТОМАЅ значительно выше по сравнению с Cu<sup>2+</sup> (log D = 1,49, pH = 5,5, 1·10<sup>-3</sup>) и Mn<sup>2+</sup> (log D = 0,65, pH = 5,5, 1·10<sup>-3</sup>). Эффективность экстракции, значения log  $D_{max}$ , pH<sub>50</sub> хорошо согласуются с константами устойчивости салицилатных комплексов соответствующих металлов [57]. Необходимо отметить, органические соли, используемые для синтеза ТОМАЅ являются дешевыми и доступными, а процедура синтеза достаточно проста. Возможность определения Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии с помощью ион-селективных электродов, модифицированных ТОМАЅ, была продемонстрирована авторами [22]. Впоследствии был разработан Cd-селективный электрода на основе ТОМАЅ [58]

Ряд ИЖ с анионами жирных кислот (олеат и линолеат) и катионами четвертичного аммония (тетраоктиламмония и метилтриоктиламмония) были описаны авторами [21]. Олеаты и линолеаты тетраалкиламмония легко синтезируются, доступны и устойчивы. Анионы жирных кислот возобновляемы, вместе с тем они биоразлагаемы и нетоксичны. Было показано, что ионы цинка и железа экстрагируются количественно (> 99%), в то время как ионы щелочных металлов не извлекаются совсем. Олеаты тетраоктиламмония можно легко регенерировать и повторно использовать [26]. Было установлено, что ионы Zn(II), Со(II) и Mn(II) можно селективно реэкстрагировать водным раствором оксалата натрия.

Комплексообразующие ИЖ используют, как правило, в качестве экстрагентов в отсутствие разбавителей. Однако если ИЖ имеют высокую вязкость ее разбавляют традиционным разбавителем или доступной и дешевой ИЖ. Авторы [16] синтезировали ряд ВСИЖ из Aliquat<sup>®</sup> 336 и нескольких фосфоновых и карбоновых кислот. Была исследована экстракция ионов кобальта и никеля в октилфеноксиацетат триоктилметиламмония, разбавленную толуолом, из сульфатной среды [59]. При экстракции в ВСИЖ наблюдалось увеличение эффективности по сравнению с экстракцией ионов металлов в Aliquat<sup>®</sup> 336 в присутствии октилфенилуксусной кислоты. Авторы статьи назвали это явление «эффектом внутреннего синергизма» свойственного «бифункциональным ИЖ», у которых и катион, и анион ИЖ участвуют в комплексообразовании с ионом металла. В случае

октилфеноксиацетата триоктилметиламмония коэффициенты распределения для Co(II) и Ni(II) увеличивались на 1-2 порядка. Немаловажно, что Co(II) и Ni(II) могут быть разделены при pH 4,2 [59]. Эффект синергизма наблюдали также при исследовании экстракции Eu(III) в ди-2-этилгексилфосфинат триоктилметиламмония (разбавители – циклогексан и хлороформ) из растворов азотной и соляной кислот [60]. Авторы работ связывают высокую эффективность экстракции в ВСИЖ с их способностью взаимодействовать с ионами металлов как через функциональные группы как катиона, так и аниона.

ВСИЖ, разбавленные «классическими» имидазолиевыми ИЖ [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] и [C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] также применялись для экстракции и разделения редкоземельных элементов [61; 62].

## 1.3.2. Комплексообразующие аммониевые ИЖ в качестве разбавителей для традиционных экстрагентов

Ионные жидкости применяются в экстракции ионов металлов и в качестве разбавителей традиционных экстрагентов. Показано, что некоторые системы могут обладать высокой эффективностью И селективностью извлечения, благодаря синергетическому эффекту. Систему Суапех925-нитрат триоктилметиламмония применяли для экстракции Sc(III) из растворов азотной кислоты [63]. Сравнение полученных результатов с экстракцией в системах Cyanex925-толуол и Cyanex925показало,  $[C_8C_1Im][PF_6]$ что применение экстракционной системы с нитратом триоктилметиламмония позволяет количественно извлекать (log D > 40) Sc(III) из растворов азотной кислоты и позволяет отделять его от Y(III), Eu(III) и La(III). Аналогичную систему применили для экстракции редкоземельных элементов из растворов соляной кислоты [64].

Авторы [65] исследовали распределение редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y) между водными растворами соляной кислоты и карбамоилметилфосфиноксидов растворами В дихлорэтане с добавками динонилнафталинсульфонатов тетрабутил-, тетраэтил-, триэтилбензил-И триоктилметиламмония. Введение динонилнафталинсульфонатов позволяет повысить эффективность экстракции редкоземельных элементов по сравнению с экстракцией в карбамоилметилфосфиноксидов. Извлечение редкоземельных растворы элементов повышается с уменьшением гидрофобности катионной части динонилнафталинсульфонатов.
Исследование экстракции такого же набора редкоземельных элементов в растворы 2-[2'-(метоксидифенилфосфорил)фенилдиазенил]-4-трет-бутилфенола в дихлорэтане с добавлением пикратов 1-бутил-3-меттилимидазолия и триоктилметиламмония [66] также показало, что при одинаковом анионе добавляемой ИЖ лучшего извлечения редкоземельных элементов позволяет добиться ИЖ с менее гидрофобным катионом. Полученные значения *log D* для всех элементов почти в 2 раза выше в случае экстракции в систему, содержащую пикрат 1-бутил-3-метилимидазолия.

В работах научной группы Плетнева И.В. было показано, что TOMAS и TOALS могут применяться В качестве растворителей, способных солюбилизировать водорастворимые комплексообразующие реагенты, для экстракции водорастворимых комплексов металлов [35]. Было изучено распределение хорошо известных гидрофильных комплексообразующих реагентов (Арсеназо I, Арсеназо III, Ксиленоловый оранжевый, Ализариновый красный С и нитрозо-р-соль) между водой и ИЖ TOMAS и TOALS. Арсеназо I и III извлекаются количественно в TOALS и TOMAS в диапазоне pH 6,2-9,1,ксиленоволовый оранжевый при pH = 3,0-6,3, ализариновый красный при pH = 2,5-12,0, нитрозо-P-соль при pH = 1,5 - 6,2. Водорастворимые комплексообразующие реагенты содержали как минимум одну сульфонатную группу, не говоря уже о других ионогенных или полярных группах. Все эти реагенты хорошо растворимы в воде и малопригодны для экстракции и извлечения их комплексов с ионами металлов в молекулярные растворители.

Было показано, что Sc(III) способен экстрагироваться количественно в TOMAS из нейтральных растворов при pH = 5 - 8 в отсутствие комплексообразующего реагента. Это, безусловно, связано с наличием комплексообразующих групп в салицилат-анионе ИЖ. Однако, извлечение из более кислых растворов не превышало 20%. Тем не менее экстракция Sc(III) в присутствии Арсеназо III остается количественной даже при низких pH (log D = 2,1 при pH 1,3 - 6,7). Схожие результаты получены и для экстракции Sc(III) в ТОАLS. Соотношение Sc:Арсеназо III в экстракте составляло 1:1 для обеих ИЖ. Время необходимое для установления равновесия составляло 15 мин для обеих систем.

Еще одним примером экстракции ионов металлов с водорастворимыми комплексообразующими реагентами является экстракция комплекса Co(II) с нитрозо-Рсолью. В отсутствие реагента Co(II) не извлекался из водных растворов в TOMAS и TOALS в диапазоне pH 1,1 – 6,0. Однако, в присутствии нитрозо-Р-соли Co(II) экстрагировался количественно (98±2%) в обе ИЖ. Время установления экстракционного равновесия составляло 10 мин. Предложена методика экстракционно-фотометрического определения кобальта в реальных объектах с пределом обнаружения 0,011 мкг/мл с TOMAS и 0,017 мкг/мл с TOALS.

# Глава 2. Применение ионных жидкостей в микроэкстракции ионов металлов

Одна из основных тенденций развития естественных наук, в целом, и аналитической химии, в частности, заключается в уменьшении анализируемых проб, расхода реагентов, размеров аналитических приборов, т.е. миниатюризации эксперимента. В связи с этим широкое применение в последние 15-20 лет получили различные методы микроэкстракции, такие как: экстракция в каплю, мембранная микроэкстракция и микроэкстракция с диспергированием растворителя.

С применением ИЖ начался новый этап развития микроэкстракционного концентрирования [67; 68]. Это связано с такими важными свойствами ИЖ как термическая стабильность, низкая летучесть, варьируемая вязкость, меньшая токсичность по сравнению с большинством органических растворителей. Вязкость используемых ИЖ позволяет получать стабильные капли объемом до 10 мкл [69]. Возможность варьирования составных компонентов ИЖ, катиона и аниона ИЖ, расширяет выбор экстракционного растворителя для конкретной аналитической задачи. Чаще всего для микроэкстракции применяли ИЖ с катионами 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония и анионами – гексафторфосфатом, тетрафторборатом, хлоридом и др. Особенности и многообразие физико-химических свойств ИЖ способствовали развитию и совершенствованию методов и приемов микроэкстракции. В первую очередь это капельная микроэкстракция; мембранная экстракция и экстракция с диспергированием растворителя. Резкий рост публикаций, посвященных использованию ИЖ в микроэкстракции, в последние десятилетия свидетельствует о перспективности этого направления.

#### 2.1. Капельная микроэкстракция

Капльная микроэкстракция, КМЭ, – один из вариантов микроэкстракции, в котором экстрагирующая фаза представляет собой каплю растворителя, удерживаемую на конце иглы микрошприца. Предварительно в микрошприц отбирают определенный объем экстрагента, прокалывают прокладку виала, помещают иглу с экстрагентом в исследуемый раствор (вариант прямого погружения в перемешиваемый раствор) или в пространство над исследуемым раствором (парофазная капельная экстракция). Экстрагент выдавливают поршнем из шприца, и на конце шприца образуется капля (объемом от нанолитров до микролитров). Высокая вязкость, достаточно большое поверхностное натяжение ИЖ позволяет получать стабильные, крупные капли. К числу достоинств ИЖ можно также отнести низкое давление паров, что позволяет предотвратить потерю экстрагента за счет испарения в паровую фазу. После экстракции образовавшуюся микрокаплю втягивают в микрошприц, затем вносят непосредственно в прибор для определения экстрагированных соединений чаще всего методами ЭТААС, ГХ, ГХ/МС, ВЭЖХ). Метод КМЭ прост, доступен, комбинирует концентрирование и отбор пробы, а также хорошо сочетается с хроматографическим и ЭТААС определением [68].

Экстракция ионов металлов в варианте КМЭ изучена в работах по определению ртути в водных растворах [70], свинца и кадмия в пищевых продуктах и в воде [71; 72]. Для концентрирования ионов Cd и Pb из природной воды использовали C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub> в присутствии пирролидиндитиокарбамата аммония. Экстракт, содержащий комплекс свинца, вводили непосредственно в графитовую печь для определения методом ЭТААС (степень извлечения составила > 97%, коэффициент концентрирования – 76, предел обнаружения – 0,015 мкг/л, объем капли 20 мкл). Экстракт, содержащий комплекс кадмия, предварительно разбавляли ТГФ до 100 мкл для снижения матричных помех при определении методом ЭТААС (коэффициент концентрирования 42, предел обнаружения 0,015 мкг/л, объем капли 20 мкл).

Авторы [70] определяли Hg(II) в виде дитизонатных комплексов методом ВЭЖХ после КМЭ. Изучали экстракцию ртути в имидазолиевые жидкости ряда  $C_nC_1ImPF_6$  (где n = 4, 6, 8). Было показано, что только  $C_6C_1ImPF_6$  способна экстрагировать ртуть количественно (предел обнаружения достигал 1 мкг/л, объем капли 4 мкл).

#### 2.2. Мембранная микроэкстракция

Главным недостатком капельной микроэкстракции является нестабильность капли, а, следовательно, и возможность отрыва капли, кроме того, ограничение в объеме используемого экстрагента. Эти недостатки устраняются в варианте мембранной микроэкстракции, ММЭ. Экстрагент вводят в поры полупроницаемой мембраны. Мембрану в виде полого капилляра закрепляют на конце микрошприца, опускают в раствор и выдавливают из микрошприца необходимый объем экстрагента. Существуют варианты двухфазной, трехфазной, экстракции из капли в каплю, парофазной мембранной экстракции и экстракция во вращающуюся мембрану [68]. В наиболее распространенном варианте двухфазной мембранной микроэкстракции принимающей фазой является органический экстрагент в порах мембраны. В трехфазном варианте – водный раствор, который отличается от исходного по составу. В процессе экстракции экстрагируемые вещества проходят из исходного раствора через тонкую пленку органического растворителя в принимающую водную фазу. Чаще всего исходная и принимающая фаза отличаются значениями рН [73; 74].

Определяющим фактором эффективности проведения ММЭ является выбор растворителя. Основные требования, предъявляемые к растворителю: хорошее удерживание в порах мембраны, гидрофобность, низкая летучесть. Всем этим требованиям превосходно удовлетворяют ИЖ.

Двухфазную ММЭ применяли для экстракции ионов металлов в диалкилимидазоливые ИЖ [73; 75]. Ni(II), Pb(II) извлекали в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаматом [76]. Экстрагировали комплексы ионов металлов при pH 3 в объем органической фазы 8 мкл. Количественное извлечение ионов металлов получено при использовании ИЖ с длинными алкильными заместителями в имидазолиевом кольце. Определяли металлы непосредственно в экстракте методом ЭТААС.

Трехфазный вариант ММЭ использовали для экстракции комплексов кадмия с ПАР. В качестве экстрагента также применяли диалкилимидазолиевую ИЖ C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub>, а акцепторной фазой являлся раствор ЭДТА [74]. Авторам удалось достичь количественной экстракции; коэффициент концентрирования составил 162.

Главным недостатком ММЭ является невозможность вторичного использования мембраны, в большинстве случаев для каждого анализа изготавливают новую мембрану. К числу недостатков также можно отнести и среднюю точность при ручном проведении эксперимента.

#### 2.3. Микроэкстракция с диспергированием растворителя

Наиболее широкое применения нашел вариант микроэстракции с диспергированием растворителя, МЭДР, предложенный в 2006 г. иранскими исследователями [77]. Он заключается в растворении экстрагента, не смешивающегося с водой, в дополнительном дисперсионном растворителе, который полностью смешивается с водой. При введении смеси в исследуемый водный раствор образуется тонкодисперсная эмульсия

экстрагирующего растворителя с размером частиц до десятых-сотых долей микрона, что значительно увеличивает поверхность массообмена. Это увеличивает эффективность экстракции и существенно сокращает время установления равновесия. Получение обособленной органической фазы достигается центрифугированием.

Применение ИЖ в некоторых случаях позволяет не вводить дополнительный диспергирующий растворитель. Диспергирование может осуществляться как самостоятельно, так и с использованием температурного, ультразвукового, микроволнового излучений.

Впервые ИЖ в МЭДР для извлечения металлов применили иранские исследователи [78]. Авторы [78] определяли ртуть в воде, используя  $C_6C_1ImPF_6$  и  $C_6C_1ImTf_2N$ . Ионные жидкости предварительно растворяли в небольшом количестве ацетона. Для связывания металла вводили комплексообразующий реагент, тиокетон Михлера. Образованию тонкодисперсной эмульсии способствовало нагревание до 35 °C и последующее охлаждение. Этот вариант МЭДР с регулируемой температурой иногда называют микроэкстракция с агрегированием при охлаждении.

В многочисленных публикациях по применению ИЖ в МЭДР можно отметить четыре основных варианта этого метода: 1) традиционная МЭДР, включающая обычную тройную смесь компонентов (водный раствор, содержащий аналит, ионную жидкость в качестве экстрагента и диспергирующий растворитель); 2) МЭДР с контролируемой/регулируемой температурой; 3) МЭДР с воздействием ультразвука, или микроволнового излучения, или интенсивного перемешивания и т.д.; 4) МЭДР с ИЖ, образующейся *in situ*.

В традиционном МЭДР варианте к анализируемому раствору добавляют в качестве экстрагента небольшое количество гидрофобной ионной жидкости (для связывания металлов обычно дополнительно вводят комплексообразующий реагент) и дисперсионный растворитель, чаще всего - метанол, ацетонитрил или ацетон. Смесь хорошо перемешивают, сконцентрированные в микрокаплях ИЖ определяемые соединения отделяют центрифугированием. Процедура достаточно проста и отличается от классического варианта МЭДР только заменой экстракционного органического растворителя на ионную жидкость.

Металлы извлекают в виде комплексов с традиционными для экстракции реагентами: ПАР [79], 1-нитрозо-2-нафтол [80], дитиокарбаматы [81]. Иногда для

42

ускорения реакции комплексообразования требовалось нагревание реакционной смеси. Так, реакцию комплексообразования кобальта (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом проводили при 50°C в течение 15 мин, при рН 4, затем раствор охлаждали в течение 10 мин и добавляли С<sub>6</sub>C<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub> в метаноле. Время экстракции составило 7 мин.

Примечательно, что в ряде работ для уменьшения адгезии ИЖ на стенках экстракционных пробирок дополнительно вводили ПАВ, чаще всего Тритон X-114 или додецилсульфат натрия [78–80; 82; 83].

Последующее определение металлов в органической фазе чаще всего проводят атомно-абсорбционными методами [80; 81; 84]. Для определения методом ИСП-АЭС ИЖ обладают слишком высокой вязкостью [85], что затрудняет их ввод в плазму, поэтому экстракт разбавляют органическим растворителем или отделяют ИЖ, пропуская через микроколонку с сорбентом. Металл элюируют подходящим растворителем, например, ацетоном [79]. Отделив таким образом ИЖ, снижают матричные помехи при атомизации пробы. Так, кобальт в комплексе с ПАР экстрагировали из 2 мл анализируемого раствора в тетрадецил(тригексил)фосфоний хлорид (Cyphos IL-101) предварительно растворенный в ацетоне со степенью извлечения 98 – 103 %. После отделения ИЖ на колонке с флоресилом металл элюировали азотной кислотой; предел обнаружения кобальта методом ЭТААС составил 8 нг/л [79]. Наиболее распространенные объекты для экстракции методом традиционной ИЖ-МЭДР - природные воды и пищевые продукты [82; 84; 86–88].

традиционной ИЖ-МЭДР является Главным недостатком введение дополнительного диспергирующего реагента - летучего органического растворителя. В растворителя отсутствие диспергирующего ИЛИ при малом его количестве, диспергирование может не наблюдаться. В связи с этим развивались варианты МЭДР с другими способами диспергирования ИЖ.

В процессе микроэкстракции с температурным контролем (МЭДР-Т) определяемые соединения экстрагируют из водных растворов в гидрофобную ИЖ. Поскольку растворимость ИЖ в воде сильно зависит от температуры, то нагревание водного раствора, содержащего экстрагируемые соединения, способствует диспергированию ИЖ, а последующее охлаждение приводит к оседанию капель ИЖ [89–91]. Обычно экстракционную систему нагревают от 50 до 90°С, более высокие температуры не используют из-за испарения воды.

Экстракцию металлов методом МЭДР с контролируемой температурой чаще всего проводят в присутствии комплексообразующих реагентов: цинк экстрагировали в присутствии 8-гидроксихинолина [92], свинец в присутствии дитизона [90], серебро – дисульфирама [93], хром - пирролидинадитиокарбамата аммония [94]. Зачастую для образования комплексов металлов необходим нагрев водного раствора. Обычно в МЭДР время экстракции определяют как интервал от момента добавления ИЖ до центрифугирования. Экстракционное время в варианте МЭДР с контролируемой температурой включает время нагревания и время охлаждения экстракционной системы, поэтому этот вариант МЭ отличается длительностью. Однако, в большинстве случаев время экстракции в системах с ИЖ, где используют температурное регулирование, меньше, чем в системах с традиционным органическим растворителем в качестве диспергирующего агента.

Разновидность микроэкстракции с диспергированием растворителя под воздействием ультразвука для извлечения ионов металлов изучена авторами [95–97]. Ультразвук способствует образованию тонкодисперсных эмульсий ИЖ, что способствует ускорению массопереноса между водным раствором и гидрофобной ИЖ. Применение ультразвука сопровождается повышением температуры в экстракционной системе, поэтому часто требуется этап охлаждения. Для предотвращения перегрева смеси и испарения диспергирующего реагента (если он используется для улучшения кинетики) рекомендуется термостатировать исследуемые системы [95].

Авторы работы [98] в качестве экстрагента, дисперсионного растворителя и комплексообразующего реагента использовали ИЖ тиосалицилат триоктилметиламмония. Степени извлечения Hg<sup>2+</sup> и CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> из 10 мл анализируемых водных растворов в присутствии 30 мкл ИЖ составили 95-103% (pH 4, Ультразвук: 45W в течение 2 мин; охлаждение в ледяной воде - 5 мин и центрифугирование – 10 мин, 4500 об/мин). Определение соединений ртути проводили непосредственно в фазе ИЖ, предварительно разбавленной этанолом, методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Благодаря ионной природе способность ионных жидкостей поглощать энергию микроволнового излучения чрезвычайно высока. Это обеспечивает быстрый разогрев реакционной смеси и возможность проведения процессов при высоких температурах практически в отсутствие паров растворителя [99]. Одним из важных преимуществ использования микроволнового или ультразвукового излучения в вариантах МЭДР

44

является возможность одновременно проводить экстракцию и реакцию дериватизации экстрагируемого соединения в одной экстракционной пробирке под воздействием этих видов излучения. Впервые такое сочетание было описано в работе [100].

Один из относительно новых вариантов МЭДР является микроэкстракция в перемешиванием (использование высокоскоростных сочетании с интенсивным орбитальных перемешивающих устройств типа vortex [101–103]. Применение кратковременного интенсивного перемешивания способствует диспергированию, уменьшает расход ИЖ, количество диспергирующего реагента и увеличивает степень извлечения. Применение интенсивного перемешивания способствовало эффективной экстракции комплексов ионов металлов: Pb - с ПАР [101], Cd - с 8-гидроксихинолином [102]. Для последующего определения металлов авторы [101; 102] использовали метод ЭТААС.

Главными преимуществами МЭДР посредством интенсивного перемешивания, ультразвукового и микроволнового воздействия являются малое время анализа и высокие значения степеней извлечения аналитов.

Наиболее интересным и перспективным представляется вариант дисперсионной микроэкстракции в образующуюся *in situ* ИЖ (*in situ* ИЖ - МЭДР). Он заключается в добавлении к водному раствору, содержащему гидрофильную ИЖ и экстрагируемые соединения, соответствующей соли - анионообменного реагента. В ходе реакции обмена происходит образование тонкодисперсной эмульсии гидрофобной ИЖ, которая отделяется от водного раствора. Реакция обмена и экстракция происходят одновременно, что способствует очень быстрому и эффективному переходу экстрагируемых соединений в фазу образующейся гидрофобной ИЖ.

Впервые такой вариант МЭДР был предложен иранскими авторами для экстракции комплекса Hg(II) с 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофеноном [104]. В качестве гидрофильной ИЖ они использовали C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>ImBF<sub>4</sub> (растворенную в ацетоне для понижения вязкости), а в качестве анионообменного реагента NaPF<sub>6</sub>. В результате образовывалась гидрофобная ИЖ C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>ImPF<sub>6</sub>. Ионы Hg(II) экстрагиовались количественно из растворов с высоким содержанием солей.

В результате анионообменной реакции стараются получать гидрофобную, обладающую низкой растворимость в воде ИЖ. Это весьма существенно при анализе объектов с высоким содержанием солей, например, морской воды; поскольку высокая

ионная сила раствора повышает растворимость ИЖ в воде. В связи с этим в работах группы авторов [104] по экстракции ионов металлов в *in situ* образующуюся ИЖ  $C_6C_1$ ImPF<sub>6</sub>, отличающуюся сравнительно высокой растворимостью в воде, анионообменный реагент NaPF<sub>6</sub> добавляли в трехкратном избытке по отношению к  $C_6C_1$ ImBF<sub>4</sub>.

Время экстракции в *in situ* ИЖ - МЭДР крайне мало, поэтому центрифугирование проводят сразу после образования мутного раствора. В ряде работ после добавления анионообменного реагента раствор охлаждали, а затем центрифугировали [105; 106].

В варианте *in situ* ИЖ - МЭДР для улучшения кинетики реакции обмена могут быть применены интенсивное перемешивание, диспергирующий растворитель, микроволновое, ультразвуковое или температурное воздействие [94–98; 101; 102; 107].

Экстракцию Cr(III, VI), Pb(II), Cd(II) в образующуюся *in situ*  $C_8C_1ImTf_2N$  проводили в присутствии пирролидиндитиокарбамата аммония [108; 109]. Ионы Cu(II) экстрагировали в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом натрия в образующуюся *in situ*  $C_6C_1ImTf_2N$ [110; 111]. Важно, что количественное извлечение было достигнуто в отсутствие диспергирующего реагента и дополнительных воздействий.

ИЖ После экстракции металлы определяют непосредственно В фазе спектрофотометрически [104; 112-114], флуориметрически [115], методами атомноабсорбционной спектроскопии [108–111; 116–119]. Ввиду высокой вязкости ИЖ перед ввелением в атомизатор экстракт разбавляют органическим растворителем изопропанолом [85]. Для уменьшения матричных эффектов (влияния ионной жидкости) особое внимание уделяют программированию температуры атомизатора.

В подавляющем большинстве случаев гидрофобные ИЖ получают in situ ИЗ доступных гидрофильных диалкилимидазолиевых ИЖ, однако есть примеры предварительного получения гидрофильных ВСИЖ [118; 119]. Так авторы [118] синтезировать водорастворимые ВСИЖ, предложили имидазолиевые функционализированные 8-оксихинолином и пирролидиндитиокарбаматом, из которых in situ образуются несмешивающиеся с водой ИЖ с анионом PF<sub>6</sub>. Такие системы применены селективной экстракции ионов Cr(III) Cr(VI) отсутствие для И В других комплексообразующих реагентов. Определение хрома проводили методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, ПААС.

Примеры применения ИЖ для микроэкстракционного концентрирования ионов металлов в образующиеся *in situ* ИЖ представлены в табл. 2.

Паопина 2. Применение и ж лля мик	поэкстпякшионного концентрировяния ион	IOR МЕТЯПЛОВ В ООЛЯЗУЮЩИЕСЯ <i>IN situ</i> ИЖ-
raosinga 2. riphistenenne nint gin sint	poskerpukunonnoro kondenrpupobunna non	iob merannob b oopasy longneen in suu mix

Определяемые ионы металлов	Объекты исследования	Ионная жидкость	Метод определения	Предел обнаружения	Коэффициент концентрирования	Ссылка
Hg <sup>2+</sup>	Вода	$C_6C_1ImPF_6$	СΦ	0,7 мкг/л	-	[101]
Pd <sup>2+</sup>	Вода с высоким солевым содержанием	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> ImPF <sub>6</sub>	СФ	0,2 мкг/л	-	[102]
Cd <sup>2+</sup>	Морская вода	$C_6C_1ImPF_6$	ПААС	0,07 мкг/л	78	[103]
$\mathrm{Ag}^+$	Вода	$C_6C_1ImPF_6$	СФ	0,4 мкг/л	-	[104]
Ni <sup>2+</sup>	Вода	$C_6C_1ImPF_6$	ПААС	0,6 мкг/л	-	[105]
Cu <sup>2+</sup>	Почвы, донные отложения	$C_6C_1ImPF_6$	Фл	0,024 мкг/л	25	[81]
Cr(III) Cr(IV)	Вода	$C_8C_1ImTf_2N$	ЭТААС	2 нг/л	300	[107]
$\frac{Pb^{2+}}{Cd^{2+}}$	Вода, Морская вода	C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> ImTf <sub>2</sub> N	ЭТААС	3 нг/л 0,2 нг/л	280	[108]

Cu <sup>2+</sup>	Вода	$C_6C_1ImTf_2N$	ЭТААС	0,004 мкг/л	200	[109]
Cu <sup>2+</sup>	Почвы, Донные отложения	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> ImTf <sub>2</sub> N	ЭТААС	1,8 мкг/л	8	[110]
Pd <sup>2+</sup>	Вода водопроводная, речная	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> ImPF <sub>6</sub>	ЭТААС	3 нг/л	460	[114]
Zn <sup>2+</sup>	Вода водопроводная, речная, минеральная	$C_6C_1ImPF_6$	ПААС	0,05 мкг/л	81	[115]
Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Вода питьевая, речная, сточная	$ m C_6 C_1 Im T f_2 N$	ИСП-АЭС	0,1-0,2 нг/л	79-102	[82]
Cr(III) Cr(IV)	Вода	[ПДТК-C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][Br], [8-Ox-C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][Br]	ПААС	5,7 мкг/л 11,3 мкг/л	20	[118]
$Cd^{2+}$ $Cu^{2+}$	Вода	C <sub>10</sub> GuTf <sub>2</sub> N	ПААС	0,5 мкг/л 0,3 мкг/л	84	[119]
U(VI)	Вода	C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> ImTF <sub>2</sub> N	СΦ	0,06 мкг/л	91	[114]

# Глава 3. Применение двухфазных водных систем в экстракции ионов металлов

Особый интерес для экстракции представляют двухфазные водные системы жидкость-жидкость, образующиеся в отсутствие органического растворителя. Многие водорастворимые полимеры, поверхностно-активные вещества, ионные жидкости способны образовывать новую, отделяющуюся от воды, фазу в присутствии больших концентраций электролитов (высаливателей). Обе образующиеся фазы в основном состоят из воды (мольная доля  $\chi \ge 50\%$ ), поэтому такие системы являются биосовместимой средой для клеток, клеточных органелл и биологически активных компонентов. ДФВС активно используются для экстракции и очистки биомолекул, белков, нуклеиновых кислот [120–125]. Более того, значительное содержание воды в экстрагирующей фазе позволяет применять ДФВС для экстракции полярных соединений, в том числе и водорастворимых комплексообразующих реагентов, что, в свою очередь, открывает возможность для экстракции их комплексов с ионами металлов.

#### 3.1. Экстракция ионов металлов в ДФВС на основе полимеров

ДФВС на основе водорастворимых полимеров известны давно; эти системы нашли применение и в аналитической химии. В середине 50-х годов Альбертсон предложил использовать ДФВС на основе полимеров в качестве альтернативы традиционным растворителям в жидкость-жидкостной экстракции [126]. Было изучено распределение и разделение белков в ДФВС на основе полиэтиленгликоля, ПЭГ. Позже такие системы стали применять для экстракции водорастворимых комплексообразующих реагентов и их комплексов с ионами металлов [127–131]. На физико-химические свойства системы (вязкость экстракта, скорость разделения фаз, скорость установления экстракционного равновесия) в значительной степени влияют как концентрации фазообразующих компонентов, так и молекулярная масса используемых полимеров. В случае ПЭГ для экстракции применяют растворы с молекулярной массой полимера до 3000 и массовой концентрацией менее 30%.

Наиболее эффективными высаливателями в ДФВС на основе полимеров являются сульфаты, фосфаты, перхлораты, фториды и тиоцианаты, в то время как соли других анионов обладают значительно меньшей высаливающей способностью [122; 131; 132]. Высаливающая способность катионов по сравнению с анионами выражена слабее, поэтому при выборе высаливателя необходимо обращать внимание на растворимость соли, чем она выше, тем лучше. К примеру, сульфат-анион обладает одной из лучших высаливающих способностей, но из-за низкой растворимости K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эти соли реже применяются для получения ДФВС.

Экстракцию ионов металлов в ДФВС на основе ПЭГ и других полимеров проводят как в присутствии комплексообразующих реагентов, так и в их отсутствии. В этом случае реагентом служит сам ПЭГ, который можно рассматривать в качестве нейтрального кислородсодержащего экстрагента. Анионы высаливателя, например, ионы SCN<sup>-</sup>, образуют с ионами металла комплексы, вследствие чего происходит образование ионных ассоциатов с протонированными молекулами ПЭГ, концентрирующимися в фазе ПЭГ. Для таких систем наблюдалось количественное извлечение Cd(II), Cu(II), Cn(II), Co(II) и Au(I) [133–135].

Высокое содержание воды в обогащенной полимером фазе позволяет солюбилизировать полярные водорастворимые комплексообразующие реагенты. В фазу, обогащенную ПЭГ, количественно извлекаются многие хорошо известные органические реагенты, например, арсеназо III, ксиленоловый оранжевый, тимоловый синий, нитрозо-R-соль [136–140]. В то же время экстракция этих реагентов в традиционные органические растворители затруднена.

В ДФВС на основе ПЭГ могут количественно извлекаться 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) и его комплексы с металлами. Авторы [141] изучили экстракцию Co(II), Cu(II), Fe(III), Cd(II) и Zn(II) в ДФВС на основе ПЭГ в присутствии ПАР. Показано, что положительно заряженные комплексы трехзарядных ионов металлов с ПАР экстрагируются количественно из нейтральных водных растворов, а отрицательно заряженные комплексы двухзарядных ионов металлов из кислых сред.

Авторы [142] продемонстрировали получение трехфазной системы при добавлении ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК, раствор в гексане) к ДФВС ПЭГ – сульфат аммония – вода. Селективное разделения Cr(III) и Cr(VI) достигалось при pH >5: ионы Cr(III) экстрагировались по катионообменному механизму в менее плотную верхнюю фазу, обогащенную ДЭГФК, а ионы Cr(VI) распределялись в среднюю фазу, обогащенную ПЭГ, в виде ионных пар.

В присутствии нитрозо-R-соли Co(II) количественно экстрагировался в ДФВС на основе ПЭГ в диапазоне pH 1,5-8,0 [141]. Последующее определение окрашенного комплекса кобальта с нитрозо-R-солью проводили спектрофотометрически или с применением термолинзовой спектрометрии [138]. Стоит отметить, что на аналитические характеристики при определении кобальта оказывала влияние молекулярная масса

используемого полимера. Так, низкие пределы обнаружения были получены после экстракции в ДФВС на основе ПЭГ 6000.

Экстракция комплексов тория с арсеназо III в ДФВС на основе полимеров позволяет селективно определять торий в присутствии других редкоземельных элементов. Авторы [143] проводили экстракционно-фотометрическое определение тория в виде комплексов с арсеназо III. Показано, что определению не мешают 300-кратные количества других редкоземельных элементов.

Тем не менее главным ограничением применения ДФВС на основе полимеров в экстракции остается относительно узкий круг экстрагируемых соединений, проблема очистки полимеров и малая разность в полярности двух фаз. Для устранения этих недостатков было предложено предварительно дериватизировать полимеры или использовать добавки к ним. Тем не менее предложенные решения делают процессы разделения и концентрирования более дорогостоящими и сложными [144–147].

#### 3.2. Экстракция ионов металлов в ДФВС на основе ИЖ

Впервые получение ДФВС на основе ИЖ продемонстрировали Роджерс с сотр. в 2003-ом году [148]. ДФВС образовывалась при добавлении гидрофильной ИЖ  $C_6C_1$ ImCl к концентрированному раствору  $K_3$ PO<sub>4</sub>. В последующие десятилетия ДФВС на основе ИЖ стали активным объектом исследования для экстракции различных классов соединений, в том числе и ионов металлов. для разделения и выделения широкого круга органических веществ, в первую очередь биомолекул от простых спиртов до сложных ферментов, а также и ионов металлов.

Выбор гидрофильных ИЖ достаточно широк. Более того, с помощью подбора катиона и аниона можно получать ИЖ с желаемой полярностью. В ДФВС на основе полимеров сосуществуют две гидрофобные фазы, разница в полярности которых обусловлена лишь концентрацией воды в них. Широкий ассортимент доступных ИЖ гидрофильных позволяет охватить более широкий диапазон гидрофильности/гидрофобности. Наконец, замена полимера на ИЖ в ДФВС позволяет улучшить некоторые физико-химические свойства системы. В частности экстракты ДФВС на основе фосфониевых ИЖ могут обладать малой вязкостью (4-11 сПз), в то время как экстракты ДФВС на основе полимеров обладают вязкостью  $\approx 40$ сПз при одинаковых концентрациях высаливателя [149]. Системы на основе имидазолиевых ИЖ обладают еще меньшей вязксотью, порядка 2 сПз. Низкая вязкость таких систем ускоряет массоперенос и скорость установления экстракционного равновесия, а также упрощает работу с ними.

ДФВС способны образовывать только ИЖ смешивающиеся с водой при комнатной температуре. Ассортимент гидрофобных ИЖ достаточно мал, чаще всего это ИЖ с фторированными анионами, в то время как набор гидрофильных ИЖ очень широк. Более того, гидрофильные ИЖ обычно менее токсичны по сравнению с гидрофобными [150; 151]. В связи с этим повышенное внимание уделялось применению гидрофильных ИЖ на основе холина, а также замене традиционных неорганических солей-высаливателей на органические биоразлагаемые соли, сахара, крахмалы, полимеры и аминокислоты [152–158].

Наиболее исследованы свойства и применение тройных систем гидрофильная ИЖвода-высаливатель. Добавление неорганической соли (высаливателя) с высокой плотностью заряда к водному раствору ИЖ приводит к образованию новой фазы, обогащенной ИЖ, в виду более предпочтительно гидратации этих солей. ИЖ чаще всего состоят из несимметричных ионов с делокализованным зарядом, способных лишь на слабые межмолекулярные взаимодействия, вследствие чего они слабо гидратируются в отличие от солей-высаливателей. В ДФВС на основе ИЖ все компоненты ионные в отличие от ДФВС на основе полимеров, и ионы могут свободно распределяться между фазами, не нарушая электронейтральность фаз.

Подавляющее большинство ИЖ, применяемых для создания ДФВС, - это гидрофильные имидазолиевые ИЖ [159–163]. Примеры получения ДФВС на основе фосфониевых, аммониевых, пиридиниевых, пипиридиниевых или пироллидиниевых ИЖ гораздо более редки [149; 160; 164]. Среди имидазолиевых ИЖ наиболее распространенными являются С<sub>6</sub>С<sub>1</sub>ImCl, C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>ImBr, C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>ImBF<sub>4</sub>, несмотря на слабую гидролитическую стабильность последней ИЖ. Авторы [158] показали, что способность ИЖ образовывать ДФВС уменьшается в ряду хлорид тетрабутилфосфония > хлорид тетрабутиламмония > хлорид бутилпиридиния > C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>ImCl. Вне зависимости от высаливающего реагента и рН фосфониевые ИЖ всегда более эффективны в создании ДФВС. Это, скорее всего, объясняется тем, что в четвертичных катионах фосфония и аммония заряд локализован преимущественно на гетероатоме и защищен длинными алкильными заместителями, это в свою очередь увеличивает склонность к образованию ДФВС. Более того, при увеличении длины алкильных заместителей до 6 атомов углерода для имидазолиевых ИЖ их способность к образованию ДФВС также растет. Тем не менее при дальнейшем увеличении длины алкильных заместителей способность к образованию

ДФВС падает, в виду самоассоциации ИЖ [153]. Введение функциональных групп в алкильные заместители имидазолиевых ИЖ, таких как ОН-группа, увеличивает гидрофильность ИЖ. Такие группы легче гидратируются, поэтому способность ИЖ к образованию ДФВС падает, требуются более высокие концентрации высаливателя для их образования.

Природа аниона ИЖ также отвечает за способность к образованию ДФВС. Анионы обладающие меньшей способностью к образованию водородных связей способствуют образованию ДФВС [165]. Например, ИЖ с бромид-анионом проявляют более выраженную способность к образованию ДФВС по сравнению с хлорид-анионом.

Для образования ДФВС на основе ИЖ используют не только неорганические соли, но и более мягкие высаливатели: аминокислоты, сахара и водорастворимые полимеры [152– 158]. Эти соединения обладают малой высаливающей способностью, поэтому спектр ИЖ, способных к образованию ДФВС, в комбинации с ними достаточно узок. В литературе представлены примеры образования ДФВС с такими мягкими высаливателями только для имидазолиевых ИЖ. Стоит отметить, что и в случае аминокислот, и сахаров C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImBF<sub>4</sub> обладала наилучшей способностью к образованию ДФВС. В присутствии L-лизина способность к образованию ДФВС уменьшалась в ряду: C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>BF<sub>4</sub> > C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> > C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImN(CN)<sub>2</sub>. Эффект природы аниона ИЖ заключается в способности аниона к образованию водородных связей с водой: чем менее основными (акцепторными по отношению к водородной связи) свойствами обладает анион, тем более выражена способность ИЖ к отделению от водной фазы.

Для образования ДФВС на основе ИЖ требуются большие концентрации сахаров по сравнению с традиционными неорганическими солями, если использовать их в качестве высаливателей. Авторы [166] исследовали влияние природы сахаров на их высаливающую способность по отношению к имидазолиевым ИЖ. Ключевую роль играет количество гидроксильных групп и их стереохимия. В совокупности оба фактора влияют на образование водородных связей с водой, а, следовательно, и на высаливающую способность.

ДФВС состава ИЖ-полимер-вода схожи с системами полимер-неорганическая сольвода. Здесь ИЖ выступает в роли высаливающего реагента. Авторы [123] показали, что имидазолиевые ИЖ с длинными алкильными заместителями способны увеличивать растворимость ПЭГ 35000 в воде, в то время как ИЖ с короткими заместителями, наоборот, создавали эффект высаливания. Такая же зависимость наблюдается и для систем с полипропиленгликолем. Если для систем ИЖ-высаливатель-вода увеличение длины цепи алкильного заместителя увеличивает гидрофобность ИЖ и способность к образованию ДФВС, то в системах ИЖ-полимер-вода эта способность уменьшается. ИЖ с короткими заместителями легче гидратируются, что усиливает высаливающий эффект. Фазообразующим компонентом в таких системах является полимер.

ДФВС на основе ИЖ могут применяться для экстракции ионов металлов и их комплексов. В работе [167] исследовали экстракцию [TcO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в ДФВС на основе C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImCl с различными неорганическими высаливателями. Массовая концентрация ИЖ в исходном растворе варьировалась от 30 до 70%. Для всех ДФВС с различными высаливателями удалось достичь количественного извлечения.

Систему C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>ImCl-HNO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> применяли для экстракции Ag(I). Основной задачей исследователей было разделение изотопов Ag(I) и Cd [168]. Содержание ИЖ в исходном растворе составляло 60 мас. %. Коэффициент разделения двух ионов составил 100, при этом извлечение в обогащенную ИЖ фазу наблюдалось для <sup>109</sup>Cd, а Ag(I) оставался в нижней фазе.

Биннеманс с сотр. исследовали экстракцию Co(II), Cu(II), Ni(II), и Zn(II) в ДФВС на основе фосфониевых ИЖ [36]. Ионы Ni(II) эффективно отделялись от Co(II) при экстракции в хлорид три-п-бутил-2-метоксиэтилфосфония, [P44414][Cl], в качестве высаливателя использовали NaCl. Коэффициент разделения составлял 500. Стоит отметить, что для образования ДФВС требовалось нагревание.

Та же группа авторов [169] исследовала экстракцию Sc(III) в ДФВС хлорид три-пбутил(карбоксиметил)фосфония ([Р<sub>44414</sub>COOH][Cl])-NaCl-вода. Скандий количественно экстрагировался из водной фазы в виде хлоридных комплексов. Авторы предположили, что скандий переходит в фазу ИЖ в виде [Р<sub>44414</sub>COOSc][Cl<sub>3</sub>], однако точный состав экстрагирующегося соединения установить не удалось.

Авторы [170] применили ДФВС С<sub>4</sub>С<sub>1</sub>ImCl-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-вода для выделения изотопа <sup>203</sup>Pb из Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Степень извлечения свинца составила всего 60%, в то время как для Tl < 1%. Время установления экстракционного равновесия не превышало 20 мин.

#### 3.3. Экстракция ионов металлов в ДФВС на основе поверхностно-активных веществ

Потенциально практически все поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны образовывать ДФВС под действием высаливателя. Это могут быть неионогенные ПАВ [171; 172], анионогенные ПАВ [173; 174] и катионогенные ПАВ [175–177]. ДФВС на основе всех типов ПАВ применялись для экстракции ионов металлов.

Леснов с сотр. [171] исследовали экстракцию Tl(III) и Ga(III) из растворов серной кислоты в присутствии HCl в ДФВС на основе неионогенного ПАВ синтамид-5 (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>CONHCH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H, где n = 10-18, m = 8-10). В качестве высаливателя использовали хлорид аммония. Ионы исследуемых металлов извлекались количественно в диапазоне концентраций HCl 0,2 – 0,8 моль/л. При увеличении количества соляной кислоты наблюдалось снижение эффективности экстракции. Авторы объясняют этот факт образованием высокозарядных хлоридных комплексов ионов металлов.

Для экстракции ионов металлов в ДФВС на основе неионогенных ПАВ часто используют комплексообразующие реагенты. Изучена экстракция Tl(III), Co(II) Cu(I) в ДФВС на основе ПАВ синтамид-5 в присутствии фенилфулорона, эриохромового черного и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Комплексы меди и кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом экстрагируются количественно, в то время как для количественного извлечения Tl(III) необходимо введение соляной кислоты.

Анионогенные ПАВ активно применяются для экстракции ионов металлов. Отличительной особенностью таких системой является дешевизна и доступность используемых ПАВ. Наиболее часто встречаются работы по экстракции ионов металлов в ДФВС на основе додецилсульфата и додецилсульфоната [173; 178–181], применяющихся в промышленности в качестве смачивающих и чистящих средств. В большинстве работ ионы металлов извлекаются в виде комплексов с аминами, тиоцианатами и др. комплексообразущими реагентами.

Группа японских ученых исследовала экстракцию переходных и благородных металлов в ДФВС на основе додецилсульфата натрия в присутствии аминов [174; 178; 180–182]. Авторы предполагают, что ионы металлов образуют положительно заряженные комплексы с аминами, которые в свою очередь образуют ионные ассоциаты с анионами додецилсульфата и переходят в обогащенную ПАВ фазу.

Интересным вариантом применения ДФВС на основе анионогенных ПАВ для экстракции металлов являются системы на основе оксифос Б (бисалкилполиоксиэтиленфосфат калия). Это ПАВ менее доступно, чем додецилсульфат натрия, но также пригодно для создания ДФВС, причем требуется введение меньших количеств высаливателя для отделения новой фазы. В качестве высаливателей авторами предложен широкий ассортиментом неорганических солей. Исследована экстракция ионов никеля, меди, кобальта и галлия в системе оксифос Б-сульфат аммония-вода в присутствии комплексообразующих реагентов (ΠAP, дитизон, нитрозо-R-соль, различных пиридилазонафтол, галлион) [183; 184].

55

Наиболее распространенными представителями катионогенных ПАВ являются четвертичные соли аммония. Способность четвертичных солей аммония к образованию ДФВС хорошо известна [185], однако для целей экстракции ионов металлов такие системы практически не применялись. В литературе экстракция ионов металлов в ДФВС на основе аммониевых солей представлена буквально несколькими работами.

Акама с сотр. применяли ДФВС на основе бромида тетрабутиламмония для селективного отделения Cd(II) от Co(II), Cu(II), Fe(III) и Zn(II) без введения дополнительных комплексообразующих реагентов [175]. В качестве высаливателя использовали сульфат аммония. Ионы кадмия экстрагируются в фазу, насыщенную TBAB, в виде ионных пар [TBA<sup>+</sup>][CdBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Определение содержания металлов после экстракции проводили методом ЭТААС. Селективная и количественная экстракция, позволяющая отделить Cd(II) от Co(II), Cu(II), Fe(III) и Zn(II), достигается в интервале pH 1,0-9,0. Однако, вместе с Cd(II) в обогащенную бромидом тетрабутиламмония фазу переходит и Pb(II), который также способен к образованию бромидных комплексов.

ДФВС на основе бромида тетрабутиламмония также применяли для разделения Cr(III) и Cr(VI) [176]. Ионы Cr(VI) экстрагируются в верхнюю фазу количественно в виде отрицательно заряженного иона HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, образующего ионный ассоциат с катионом тетрбутиламмония. Экстракционную систему применили для определения Cr(VI) в сточных водах. Концентрацию Cr(VI) определяли методом ЭТААС. Предел определения составил 60 мкг/л.

Гораздо менее известна способность некоторых солей тетраалкиламмония образовывать двухфазные водные системы даже в отсутствие высаливателя или другого дополнительного воздействия на систему. В частности, бромиды четвертичного аммония способны отделяться от воды в новую фазу при контакте с водой. Физико-химическое исследование таких систем и их фазовые диаграммы представил Накаяма с сотр. [186]. Представленные результаты демонстрируют, что отделяющаяся от воды фаза, обогащенная бромидом тетраалкиламмония, в значительной степени состоит из воды (мольная доля  $\chi \ge 50\%$ ). При этом температура плавления бромида тетрагексиламмония составляет 81-83 °C, что позволяет считать его еще и ионной жидкостью.

В последние годы предложено множество новых экстракционных систем для разделения и концентрирования ионов металлов, позволяющих обходиться без применения традиционных молекулярных растворителей, однако все они обладают недостатками, затрудняющими их практическое применение. В случае ИЖ это дороговизна, недоступность, ограниченный ассортимент анионов, недостаточно низкая растворимость в

воде, вызывающая загрязнение водной фазы и потерю экстракта. В свою очередь, концентрирование ионов металлов в ДФВС редко применяют в сочетании с многоэлементными методами анализа, ввиду высокой вязкости экстракта и большой концентрации высаливателя, способной существенно ухудшать аналитические характеристики определения металлов. Особенности физико-химических свойств двухфазных систем на основе солей четвертичного аммония могут позволить избавиться если не от всех, то хотя бы от части недостатков, связанных с применением новых экстракционных растворителей.

## Глава 4. Реагенты, растворы, аппаратура и техника эксперимента

### 4.1. Реагенты и растворы

Ионные жидкости N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) и салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) синтезировали по методикам, основанным на протекании обменной реакции между равными количествами галогенида четвертичного аммония и натриевой соли органической кислоты в органическом растворителе или в воде [57; 187]. Структурные формулы и свойства, использованных ИЖ и четвертичных солей аммония представлены на рис. 4 и в табл. 3, соответственно.



Салицилат триоктилметиламмония, TOMAS





Диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония, THADOSS



N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония, TOALS





Диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония, TBADOSS



Хлорид бензетония, BztCl



ИЖ	TOALS	TOMAS	THADOSS	TBADOSS
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,924	0,945	0,975	0,99
Растворимость в воде, М	1,1.10 <sup>-5</sup>	2,0.10-4	2,0.10-4	3,0.10-2
Содержание воды, масс.%:				
1) в твердой ИЖ	10,7	0,18		1,2
2) ИЖ, насыщенная водой	13,2	4,83	4,5	8,9

Таблица 3. Некоторые физико-химические свойства ИЖ,

использованных в работе [22, 23;188]

Для получения ИЖ и создания ДФВС использовали следующие исходные вещества: N-лауроилсаркозинат натрия, LSNa (Sigma, 98%, США), бромид тетраоктиламмония, TOAB (Sigma, 98%), диоктилсульфосукцинат натрия, DOSSNa (Sigma, 98%, США), бромид тетрагексиламмония, THAB (Sigma, 99%, США), бромид тетрабутиламмония, TBAB (Sigma, 99%, США), хлорид бензетония, BztCl (Sigma, 99%, США).

Исходные водные растворы N-лауроилсаркозината натрия 0,01 M, хлорида бензетония (0,016 M) и бромида тетрабутиламмония 0,62 M и 1,5 M готовили по точной навеске веществ.

Водные растворы солей металлов для экстракции и для построения градуировочных графиков 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. НСІ до конечной концентрации 0,2 М.

Для создания ДФВС на основе ТВАВ и BztCl использовали сульфат аммония (LabChimOs, 97%, Россия) в качестве высаливателя.

Растворы хлоридов натрия, кальция и магния (0,1 – 500 мг/л) готовили растворением точных навесок солей в деионизованной воде. Модельный раствор морской воды готовили растворением точных навесок следующих солей: 22,0 г NaCl, 20,7 г MgCl<sub>2</sub>, 1,0 CaCl<sub>2</sub>, 0,7 г KCl, 0,2 г NaHCO<sub>3</sub>, 0,02 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в 1000 мл деионизованной воды. Все используемые в работе реактивы и растворители были квалификации не ниже ч.д.а.

Исходный водный раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) 0,025 М готовили по точной навеске препарата (97%, Sigma, США), растворы ксиленолового оранжевого и тайрона  $1 \cdot 10^{-3}$  М готовили также по точной навеске веществ. Рабочие растворы - разбавлением исходных деионизованной водой. Для установления требуемого значения pH водных фаз использовали растворы HCl (2 M и 3,75 M), NaOH (0,5 M и 5 M) и универсальные буферные растворы. Методика приготовления представлена в табл. 4. Для приготовления 0,04 M раствора кислот в колбу на 100,0 мл добавляли 0,2473 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,24 мл CH<sub>3</sub>COOH (лед.) и 0,27 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (8,31 M).

pH	Объем раствора NaOH (0,2M) <sup>*</sup> , мл	Объем раствора смеси кислот (0,04 M) <sup>*</sup> , мл
2,16	0,25	4,75
3,41	0,88	4,12
4,90	1,25	3,75
6,93	1,75	3,25
6,09	2,13	2,87
9,16	2,63	2,37
11,53	3	2

Таблица 4. Приготовление универсальных буферных растворов

\* - в расчете на 5,00 мл буферного раствора

Для разбавления экстрактов использовали изопропанол (х.ч. "РусХим", Россия) и этанол (95%, Экрос, Россия). Для фильтрования водных фаз применяли бумажные фильтры "белая лента" ("АрехLab", Россия).

Для определения сольватохромных свойств систем использовали краситель Рейхардта (90%, Sigma, США).

Полоски нетканого полипропилена («ТИЭТ», Россия) использовались для сбора экстракта ДФВС на основе ТВАВ. Плотность материала составляет 200 г/м<sup>2</sup>, емкость по маслу 18-20 г/г.

#### 4.2. Реальные и сертифицированные образцы

Сертифицированные стандартные образцы сточных (SPS-WW1) и поверхностных (SPS-SW2) вод приобретались у LGC Standards (Великобритания). Образец воды

Балтийского моря был отобран вблизи Ботнического залива. Образцы колодезной, родниковой и скважинной вод были отобраны в Московской области.

Все образцы были предварительно отфильтрованы, подкислены, помещены в пластиковую посуду и хранились при 4 °С вплоть до анализа.

Состав модельных растворов морской воды (в соответствии с ГОСТ 53886-2010) представлен в табл. 5.

Соединение	Концентрация, г/л
NaCl	22,0
KCl	0,7
CaCl <sub>2</sub>	1,0
MgCl <sub>2</sub>	9,7
NaHCO <sub>3</sub>	0,2
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,02

Таблица 5. Состав модельного раствора морской воды.

#### 4.3. Оборудование

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).

Концентрацию металлов в разбавленном экстракте после концентрирования в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода определяли на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent ICP-OES 710.

Подробные характеристики приборов представлены в табл. 6. Программное обеспечение – Agilent ICP Expert II.

	Значение			
Параметр	Определение в водной фазе после экстракции в THADOSS, THAB и TBAB	Определение в разбавленном экстракте после концентрирования в TBAB – (NH4) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – вода		
Прибор	Agilent ICP-OES 5100 SVDV	Agilent ICP-OES 710		
Мощность генератора, кВт	1,4	1,05		
Плазмообразующий поток, л/мин Аксиальный поток, л/мин Поток распылителя, л/мин	14 1,1 0,9	14 1,2 0,8		
Задержка подхода образца, с Насос, об/мин Задержка на стабилизацию, с Реплика, время чтения, с Репликаты	12 12 20 20 2	20 12 12 15 3		
Спектральные линии, нм	Cd 226,502; 228,802 Co 228,615; 238,892 Cu 324,754; 327,395 Ni 231,604 Pb 220,353 Zn 213,857	Cd 214,439 Cu 327,395 Pb 220,353 Zn 213,857 Co 238,892 Ni 231,604		
Конфигурация линии подачи образца	Стеклянная двухпроходная распылительная камера, 5-ти канальный перистальтический насос, стеклянный небулайзер, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2,4 мм), автоматическая подача образца	Стеклянная двухпроходная распылительная камера, 5-ти канальный перистальтический насос, полимерный небулайзер Опе Neb, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2,4 мм), автоматическая подача образца		

Таблица 6. Характеристики ИСП-АЭС для определения элементов

Концентрацию металлов в экстрактах после концентрирования в ИЖ THADOSS и ДФВС THAB – вода определяли на спектрометре с микроволновой плазмой Agilent MP-AES 4200 («Agilent Technologies», Австралия). Подробные характеристики прибора представлены в табл. 7. Программное обеспечение - Agilent MP Expert.

	Значение		
Параметр	Определение в экстракте после концентрирования в ИЖ THADOSS	Определение в экстракте после концентрирования в ТНАВ – вода	
Мощность генератора, кВт	1,4	1,0	
Поток распылителя, л/мин	0,7	0,4	
Задержка подхода образца, с	35	60	
Насос, об/мин	7	5	
Задержка на стабилизацию, с	10	5	
Реплика, время чтения, с	5	5	
Репликаты	1	2	
	Cd 326,106	Cd 228.802	
	Cu 327,395	Cu 324.754	
Спектральные линии (нм)	Pb 363,957	Pb 283.305	
	Zn 213,850	Zn 213.857	
	Co 343,351	Co 345.351	
	Ni 341,475	Ni 305.082	
Конфигурация линии подачи образца	Стеклянная однопроходная распылительная камера, 5-ти канальный перистальтический насос, полимерный небулайзер One Neb, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2,4 мм), ручная подача образца		

Таблица 7. Характеристики МП-АЭС для определения элементов

Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре pH-410 (Аквилон, Россия) со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Центрифугирование проводили на центрифуге EBA-20 (Hettich, Германия). Для перемешивания использовали орбитальный шейкер ELMI-3 (ELMI, Латвия). Использовали пластиковые пробирки емк. 10 мл.

Определение сольватохромных параметров систем с помощью красителя Рейхардта, определение концентрации NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и TBA<sup>+</sup> в экстрактах проводили на спектрофотометре U-2900 UV (Hitachi, Япония).Элементный анализ THAB-обогащенной фазы проводили с помощью анализатора Flash EA 1112 CHNS (Thermo Electron Corp., CША).Содержание воды в экстрактах определяли титрованием по методу Карла Фишера с помощью титратора 870 KF Titrino plus (Metrohm, Швейцария).Определение вязкости систем проводили с помощью вибровискозиметра SV-10A (A&D, Япония).

Микрофотографии нетканого полипропилена и локальный анализ элементного состава методом энергодисперсионной спектрометрии нанесенных на материал ТВАВобогащенных фаз получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030 с приставкой Bruker Quantax 70 в комплекте. Анализ выполнялся сотрудниками лаборатории № 5 ИНХС РАН.

#### 4.4. Техника экстракционного эксперимента

#### 4.4.1. Традиционная экстракция в ИЖ.

Экстракцию металлов в ИЖ проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках на 10 мл при температуре  $21 \pm 3$  °C. Соотношение объемов водной и органической фаз в экспериментах по экстракции металлов в ионные жидкости составляло 10:1. В пробирки помещали необходимое количество водного раствора исследуемого металла, устанавливали нужное значение pH с помощью растворов HCl и NaOH. При изучении экстракции металлов в присутствии комплексообразующего реагента к водной фазе добавляли раствор ПАР до конечной концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$ М. К водной фазе добавляли ионную жидкость, предварительно уравновешенную с водой в течение 1 часа, и встряхивали на перемешивающем устройстве в течение времени, необходимого для установления экстракционного равновесия. После центрифугирования фазы разделяли. Измеряли pH водных фаз после экстракции. Контроль за содержанием исследуемых металлов осуществляли по водной фазе методом ИСП-АЭС.

#### 4.4.2. Экстракция в образующиеся in situ ИЖ

Экстракцию в образующиеся *in situ* ИЖ проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках на 10 мл при температуре  $21 \pm 3$  °C. Ионные жидкости получали в ходе реакции обмена из двух солей: одна, из которых содержала необходимый для получения ИЖ катион, другая – анион. Навески соответствующих солей брали в расчете на 20-200 мкл образующейся ИЖ, соотношение водной и органической фаз составляло от 20:1 до 40:1. В пробирки помещали необходимое количество водного раствора исследуемого металла или металлов, добавляли раствор комплексообразующего реагента (ПАР /тайрон / ксиленоловый оранжевый) до необходимой конечной концентрации. Для создания требуемого значения pH добавляли универсальные буферные растворы или растворы соляной кислоты и гидроксида натрия.

Для получения *in situ* ИЖ TOALS: к водной фазе, содержащей ионы металла/ов, комплексообразующий реагент и буферный раствор, добавляли 1,2 мл водного раствора N-лауроилсаркозината натрия (0,01 M), вносили 67 мг бромида тетраоктиламмония, помещали в водяную баню ( $\approx 90$  °C) на 1 мин для растворения навески и при необходимости встряхивали в течение времени, необходимого для установления экстракционного равновесия.

Для получения *in situ* ИЖ THADOSS: к водной фазе добавляли 56 мг диоктилсульфосукцината натрия, помещали в водяную баню на 5 мин для растворения навески, затем вносили 110 мг бромида тетрагексиламмония и при необходимости встряхивали в течение времени, необходимого для установления экстракционного равновесия.

Для получения *in situ* ИЖ TBADOSS: к водной фазе, содержащей комплекс металла/ов с ПАР и буферный раствор, добавляли 65 мг диоктилсульфосукцината натрия, помещали в водяную баню на 5 мин для растворения навески, затем добавляли 0,48 мл раствора бромида тетрабутиламмония (0,62 М) и при необходимости встряхивали в течение времени, необходимого для установления экстракционного равновесия.

После центрифугирования фазы разделяли, пробу пропускали через бумажный фильтр «белая лента». Измеряли pH водных фаз после экстракции. Содержание исследуемых металлов определяли в водной фазе методом ИСП-АЭС (содержание металлов в органической фазе определяли по разности).

#### <u>4.4.3. Экстракция в ДФВС ТНАВ – вода</u>

Экстракцию металлов в ДФВС ТНАВ – вода проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках на 10 мл при температуре  $21 \pm 3$  °C. Аликвоту, содержащую необходимое количество металлов (Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cu) помещали в пробирку, вносили 160 мкл 0,025 M раствора ПАР и 3,8 мл необходимого буферного раствора Бриттона-Робинсона. Полученную смесь встряхивали в течение 1 мин. Далее вносили твердую навеску ТНАВ 0,110±0,001 г, наблюдали помутнение раствора. Пробирку помещали на шейкер, встряхивание проводили в течение 5 мин (до установления экстракционного равновесия). Разделение фаз достигалось центрифугированием в течение 5 мин при 6000 об/мин. После центрифугирования фаза, обогащенная ТНАВ, налипала на стенки пробирки, благодаря чему водную фазу легко отделяли от органической, сливая ее в другую пробирку. Водную фазу подкисляли до pH = 2,0 и использовали для ИСП-АЭС определения. 100±5 мкл ТНАВ-обогащенной фазы разбавляли 300 мкл смеси, содержащей 77% этанол и 0,04 М

65

HCl. Холостые растворы для построения базовой линии (методы ИСП-АЭС и МП-АЭС) готовили аналогично.

# <u>4.4.4. Анализ реальных и сертифицированных образцов после концентрирования в ДФВС</u> <u>ТНАВ – вода</u>

Аликвоту реального/сертифицированного образца или раствора с точно известной концентрацией металлов (для построения градуировочных зависимостей) объемом 4,0 мл помещали в полипропиленовую центрифужную пробирку на 10 мл, добавляли 320 мкл 0,025 М раствора ПАР и 3,8 мл буферного раствора Бриттона-Робинсона (рН 5,5). Полученную смесь встряхивали течение 1 мин. Затем вносили 0,220±0,001 г ТНАВ в виде твердой навески, что приводило к образование мутного раствора. Пробирку помещали на шейкер на 5 мин, затем центрифугировали в течение 5 мин при 6000 об/мин. Водную фазу сливали, ТНАВ-обогащенная фаза (экстракт) объемом 200±20 мкл собиралась на дне пробирки. Отбирали 100±5 мкл экстракта, переносили в эппендорфы на 2 мл и разбавляли смесью этанола (77%) и 0,04 М HCl. В полученном растворе определяли содержание металлов методом МП-АЭС. Холостые растворы для построения базовой линии готовили аналогично.

#### <u>4.4.5. Экстракция в ДФВС BztCl – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода</u>

Экстракцию металлов в ДФВС BztCl –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках на 10 мл при температуре  $21 \pm 3$  °C. Аликвоту, содержащую необходимое количество металлов (Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cu) помещали в пробирку, вносили 160 мкл 0,025 М раствора ПАР и 2,7 мл буферного раствора Бриттона-Робинсона, содержащего 40% масс. сульфата аммония. Полученную смесь встряхивали в течение 1 мин, добавляли 0,9 мл 0,16 М раствора BztCl и наблюдали помутнение раствора. Далее помещали на шейкер, встряхивали в течение 15 мини и разделяли фазы фильтрованием через бумажный фильтр "белая лента". Экстракт оставался на фильтре. Водную фазу подкисляли до pH 2,0 и использовали для ИСП-АЭС определения.

#### <u>4.4.6. Экстракция в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода</u>

Экстракцию металлов в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода проводили в полипропиленовых пробирках на 50 мл при температуре 21 ± 3 °C. Аликвоту, содержащую исследуемые металлы (Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cu) помещали в пробирку, добавляли 1,8 мл 0,025 М раствора ПАР и 41,2 мл буферного раствора Бриттона-Робинсона, содержащего 33,3% масс. сульфата аммония. Содержимое пробирки перемешивали в течение 1 мин, после чего добавляли 1 мл 1,5 М раствора ТВАВ и наблюдали помутнение раствора. Пробирку

помещали на шейкер и встряхивали в течение 15 мин для достижения экстракционного равновесия.

Для разделения фаз пропускали экстракционную систему через воронку, горлышко которой заполняли нетканным полипропиленом. Фильтрование происходило под действием силы тяжести. Водная фаза полностью проходила сквозь нетканый полипропилен, в то время как фаза, обогащенная ТВАВ, удерживалась на нем. После отделения водную фазу подкисляли до pH 2,0 и использовали для ИСП-АЭС определения остаточного содержания металлов. ТВАВ-обогащенную фазу (300±10 мкл) смывали 3,0 мл 0,3 М азотной кислоты, полученный раствор использовали для ИСП-АЭС определения металлов.

#### 4.4.7. Подготовка полосок нетканого полипропилена

Предварительно нарезанные полоски нетканого полипропилена одинакового размера (15 x 40 x 0,3 мм) и массы (246±1 мг) последовательно промывали ацетоном и деионизованной водой при комнатной температуре. После чего полоски высушивали и помещали в горлышко стеклянной воронки. Использовали одну полоску на одну экстракционную систему.

# <u>4.4.8. Анализ реальных и сертифицированных образцов после концентрирования в ДФВС</u> <u>ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода</u>

Аликвоту сертифицированного/реального образца или раствора с точно известной концентрацией металлов (для построения градуировочных зависимостей) объемом 20 мл помещали в полипропиленовую пробирку объемом 50 мл, добавляли 1,8 мл 0,025 М раствора ПАР и 22,2 мл буферного раствора Бриттона-Робинсона (pH = 7,5), содержащего 61,8% масс сульфата аммония. Полученный раствор перемешивали в течение 1 мин, вносили 1 мл 1,5 М раствора ТВАВ, наблюдали помутнение раствора. Затем пробирку помещали на шейкер и встряхивали 15 мин для достижения равновесия. После чего образец пропускали через воронку, горлышко которой заполнено нетканым полипропиленом. Водная фаза полностью проходила через материал, а ТВАВ-обогащенная удерживалась на нем. ТВАВ-обогащенную фазу смывали с нетканого полипропилена 3 мл 0,3 М азотной кислоты и собирали для ИСП-АЭС определения металлов. Холостые растворы для построения базовой линии готовили аналогично, используя 20 мл деионизованной воды.

4.4.9. Расчет степени извлечения и коэффициента распределения:

Расчет степеней извлечения (R, %) и коэффициентов распределения (D) проводили по формулам:

$$D = V_{\rm B} \cdot (C_{\rm Hex} - C_{\rm B}) / C_{\rm B} \cdot V_{\rm o}$$
  
R, % = 100·D/(D+V\_{\rm B}/V\_{\rm o}),

где С<sub>исх</sub> - начальная концентрация металла в водном растворе, С<sub>в</sub> - концентрация металла в водной фазе после экстракции, V<sub>o</sub> - объем органической фазы, V<sub>в</sub> - объем водной фазы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Глава 5 Экстракция ионов металлов в аммониевые ионные жидкости

Для экстракции ионов тяжелых металлов использовали ИЖ на основе катионов четвертичного И нефторированных анионов: N-лауроилсаркозинат аммония (TOMAS), тетраоктиламмония (TOALS), салицилат триоктилметиламмония диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADOSS) и диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония (TBADOSS). TOALS и TOMAS впервые синтезированы в лаборатории концентрирования химического факультета МГУ [57; 187]. синтез и физико-химические свойства THADOSS и TBADOSS описаны в литературе [23]. Эти ИЖ характеризуются хорошей биоразлагаемостью, содержат нетоксичные анионы. Они легко доступны, относительно лешевы по сравнению с типичными фторированными И комплексообразующими ИЖ, синтез их несложен. Кроме того, они обладают уникальными свойствами: имеют низкую растворимость в воде (табл. 1), существенно меньшую по сравнению с наиболее используемыми имидазолиевыми ИЖ с фторированными анионами, т.е. являются гидрофобными, но при этом характеризуются высоким содержанием воды (13,2 % (масс) [189], 8,9 %, 4,5 % [23], 4,2 % [57] для TOALS, TBADOSS, THADOSS и ТОМАЅ соотв.) и, соответственно, являются гидрофильными. Такой двойственный характер позволяет называть данные системы гидрофобно-гидрофильными ИЖ (ГГИЖ).

Анионы исследуемых ионных жидкостей – салицилат, N-лауроилсаркозинат и диоктилсульфосукцинат способны проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам металлов. Экстракционные свойства TOMAS по отношению к некоторым металлам недавно исследовали: было продемонстрировано, что эффективность экстракции ионов железа(III), меди(II), никеля(II) в TOMAS коррелирует с константами устойчивости салицилатных комплексов указанных металлов [57]; также показана возможность извлечения ряда металлов в TOALS [187]. Однако информация по экстракции тяжелых металлов в эти ИЖ неполная. Экстракция ионов металлов в ИЖ, содержащие диоктилсульфосукцинат анион, не изучена, но очевидна потенциальная перспективность этих ИЖ для экстракции и концентрирования ионов металлов из водных растворов (ИЖ с родственным анионом, дигексилсульфосукцинатом тетрагексиламмония, проявила высокую экстрагирующую способность по отношению к ряду органических соединений разной функциональности, в том числе и весьма гидрофильных [22]).

Недавно было продемонстрировано, что ИЖ TOALS и TOMAS способны солюбилизировать водорастворимые аналитические реагенты [35], что может быть основой

для создания экстракционных систем с реагентами обычно не используемыми в экстракции с традиционными молекулярными растворителями.

В рамках данной работы подробно исследовали экстракцию следующих ионов металлов:  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Кадмий и свинец относятся к числу наиболее опасных, загрязняющих природную среду компонентов, оказывающих вредное воздействие на живые организмы; медь, кобальт, цинк, никель в определенных количествах являются жизненно необходимыми (эссенциальными) элементами, концентрирование и определение которых представляет практический интерес. Кроме того, существует практическая задача концентрирования и определения вышеперечисленной группы металлов в океанических водах, ввиду крайне низкого содержания в них ионов металлов и влияния солевой матрицы на определение [190].

Изучали, прежде всего, возможность группового концентрирования ионов металлов в ИЖ в присутствии водорастворимого комплексообразующего реагента. Экстракцию отдельных металлов в ИЖ TOALS и TOMAS проводили для сравнения данных и дополнения ранее полученных результатов.

С целью уменьшения расхода ИЖ и исключения необходимости предварительного синтеза экстрагента (ИЖ) исследовали возможность получения ИЖ *in situ* в процессе экстракции и группового концентрирования ионов металлов в образующиеся *in situ* ИЖ.

#### 5.1. Экстракция ионов металлов в ИЖ TOALS и TOMAS

Ионные жидкости TOALS и TOMAS содержат координационно-активные анионы, N-лауроилсаркозинат и салицилат, что делает их не просто инертными растворителями, но ещё и комплексообразующими реагентами (экстрагентами), по крайней мере, по отношению к ряду металлов. В связи с этим предварительно исследовали экстракционную способность ИЖ, TOALS и TOMAS, по отношению к ряду тяжелых металлов в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов. Работали в режиме микроэкстракции, объемы ИЖ, используемые для экстракции, не превышали 200 мкл.

# <u>5.1.1. Экстракция ионов металлов в TOALS и TOMAS в отсутствие</u> комплексообразующих реагентов

Экстракцию ионов металлов ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) проводили при соотношении объемов фаз  $V_0: V_B = 1:10$ . При исследовании влияния pH на экстракцию металлов время контакта фаз составляло 60 мин.

Экстракция ионов металлов в TOALS и TOMAS существенно зависит от pH водной фазы. Зависимости степени извлечения свинца(II), меди(II), цинка(II) и кобальта(II) от pH представлены на рис. 5. Экстракция свинца(II), цинка(II) в TOALS и меди(II) в TOMAS в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов количественная из нейтральных и слабощелочных растворов; экстракция цинка(II) в TOALS близка к количественной, хотя и в достаточно узком интервале pH = 7 – 8. Кобальт(II) не экстрагируется в исследуемые ГГИЖ. Ранее было показано, что кадмий (II) экстрагируется в ТОАLS количественно при pH > 6,5 (lg D = 3,5), извлечение в TOMAS близко к количественному при pH = 6,6 -8,0 (lg D = 2,0) [187].



Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов металлов (1000 мкг/л) в TOALS и TOMAS от рН ( $V_e = 4,0$  мл,  $V_B:V_0 = 20:1$ )

Экстракция не является селективной, а в некоторых случаях и недостаточно эффективной. В то же время исследуемые ГГИЖ могут эффективно солюбилизировать комплексообразующие органические реагенты, в том числе и водорастворимые [35], а, следовательно, и использоваться для экстракции комплексов металлов с такими реагентами. Добавление группового реагента может позволить добиться высокой степени извлечения различных металлов. Исследовали возможность группового извлечения металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцином, ПАР.

#### 5.1.2. Экстракция 4-(2-пиридилазо) резорцина в TOALS и TOMAS

ПАР является неселективным фотометрическим реагентом, образующим устойчивые водорастворимые комплексы со многими металлами. К достоинствам реагента относится широкий интервал оптимального pH комплексообразования. Неселективность ПАР может использоваться для группового концентрирования. Комплексы ПАР с некоторыми металами экстрагировали и в традиционные для экстракции растворители, например, в хлороформ [191–193]. Отметим, однако, для этого требуется вводить гидрофобные катионы-партнеры, например, дифенилгуанидиний, тетраалкиламмоний, тетразолий и др.

В первую очередь исследовали распределение реагента в системах TOALS - вода и TOMAS - вода. ПАР ( $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ M) количественно экстрагируется в широком интервале pH 2,3-11,8; коэффициенты распределения (lg *D*) составили 3,5 и 3,7 ( $V_0:V_6=1:20$ ) для TOALS и TOMAS, соответственно. Примечательно, что степень извлечения ПАР не зависит от его ионного состояния в водном растворе, а время достижения экстракционного равновесия не превышает 5 мин.

Для сравнения следует отметить, что ПАР экстрагируется в молекулярные растворители (например, в хлороформ) только в нейтральной форме, при этом коэффициент распределения (*D*) низок,  $n \cdot 10^1$  в узком диапазоне pH 3 - 5. В присутствии объемных гидрофобных катионов, таких как, тетрафениларсоний или тетрафенилфосфоний наблюдается ион-парная экстракция однозарядного аниона реагента, pH = 3–10 [194]. В диалкилимидазолиевые ИЖ ПАР экстрагируется предпочтительно в молекулярной форме [195]. Практически количественную экстракцию ПАР наблюдали в ИЖ тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия (в присутствии значительных количеств высаливателя), однако, время достижения экстракционного равновесия составляло не менее 40 мин.
### 5.1.3. Экстракция ионов металлов в TOALS и TOMAS в присутствии 4-(2пиридилазо)резорцина

Влияние рН на экстракцию металлов в ГГИЖ в присутствии ПАР представлено на рис. 6, 7. Как видно, в присутствии ПАР ( $1 \cdot 10^{-4}$ M) извлечение в TOALS и TOMAS ( $V_0:V_B = 1:10$ ) всех металлов из водных растворов близко к количественному при pH > 6. Экстракционное равновесие достигается менее чем за 15 мин. Примечательно, что экстракция кобальта, не извлекавшегося в ИЖ в отсутствие реагента, в присутствии ПАР количественна в широком диапазоне pH 4–11, для двух ИЖ - TOALS и TOMAS. Значения коэффициентов распределения кобальта (lg D) составляют 2,5 и 3,0 (pH = 6,5) для TOALS и TOMAS, соответственно ( $V_0:V_B = 1:20$ ). В отличие от экстракции в традиционные растворители не требуется вводить катионы-партнеры.



Рис. 6. Зависимость степени извлечения ионов металлов (1000 мкг/л) в TOMAS от pH ( $V_6 = 4,0$  мл,  $V_6: V_o = 20:1, c_{\Pi AP} = 1.10^{-4}$  М)



Рис. 7. Зависимость степени извлечения ионов металлов (1000 мкг/л) в TOALS от pH ( $V_e = 4,0$  мл,  $V_e: V_o = 20:1, c_{\Pi AP} = 1.10^{-4}$  М)

Значения тангенсов углов наклона билогарифмических зависимостей коэффициента распределения кобальта от концентрации ПАР указывают, что соотношение Co(II):ПАР в экстрагирующемся соединении составляет 1:2. Для других металлов аналогичные зависимости не изучали, поскольку все изученные металлы за исключением кобальта в той или иной степени экстрагируются в ИЖ в отсутствие ПАР.

отметить. Следует что сравнению с оптимальной областью рH по комплексообразования металл–ПАР в водных растворах [196] (pH = 9,5 - 11,0 для Cu, Zn и Cd; pH = 6.0 - 9.0 для Co) комплексы металлов с ПАР в ГГИЖ экстрагируются при более низких значениях pH (рис. 4, 5). Это можно объяснить тем, что в водной фазе в оптимальных для комплексообразования условиях существуют комплексы состава MeL<sub>2</sub><sup>2-</sup> (где L – двухзарядный анион ПАР), а в ионную жидкость извлекаются, по-видимому, частично протонированные комплексы MeHL<sub>2</sub><sup>-</sup>, Me(HL)<sub>2</sub> образующиеся в более кислых растворах. Поскольку с ростом рН извлечение металлов в ИЖ в присутствии ПАР снижается незначительно, особенно для TOMAS, можно предположить, что в щелочных средах экстрагируются соединения  $MeL_2^{2-}$ .

Для сравнения стоит отметить, что анионные комплексы металлов с ПАР ( $MeL_2^{2^-}$ ) экстрагировали в хлороформ в виде ионных ассоциатов с катионом четвертичного аммония [192; 193]. Очевидно, что в случае TOALS и TOMAS сам катион ионной жидкости тетраоктиламмоний или триоктилметиламмоний может выполнять функцию противоиона.

На примере экстракции в TOALS изучили возможность извлечения металлов при совместном присутствии (рис. 8). Для обеспечения экстракционной емкости по реагенту увеличили концентрацию ПАР до  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Это способствовало увеличению степени извлечения металлов и расширению интервала pH количественной экстракции. Количественное извлечение наблюдали при pH  $\approx$  6 практически для всех металлов, за исключением Pb(II) (R = 89 %).



Рис. 8. Групповая экстракция: зависимость степени извлечения металлов (200 мкг/л) в TOALS в присутствии ПАР (0,01 M) от рН ( $V_e = 4,0$  мл,  $V_e:V_o = 20:1$ )

Исследовали кинетику экстракционного равновесия при совместном извлечении ионов металлов в TOALS. Экстракцию ионов металлов (200 мкг/л) из 4,0 мл водного раствора проводили при соотношении объемов фаз  $V_o:V_b = 1:20$  в присутствии ПАР ( $1\cdot 10^{-3}$  М). Зависимость степени извлечения металлов от времени контакта фаз приведена на рис. 9.



Рис. 9. Зависимость степени извлечения Co(II) и Pb(II) (200 мкг/л) в TOALS в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> M) от времени контакта фаз (pH = 5)

На примере экстракции Pb(II) и Co(II) в TOALS показано, что для установления экстракционного равновесия требуется не более 1 мин.

Таким образом, в отличие от экстракции в традиционные растворители экстракция водорастворимых комплексов металлов с ПАР в ионные жидкости количественная для большинства исследуемых металлов и не требует дополнительных гидрофобных противоионов. Стоит отметить, что особенность исследуемых ИЖ - высокое содержание воды - создает благоприятные условия для извлечения гидрофильных соединений, в том числе и водорастворимых комплексов металлов.

### 5.2. Экстракция ионов металлов в образующиеся in situ ИЖ

Интересным и перспективным с точки зрения повышения эффективности экстракции, простоты осуществления и отсутствия необходимости предварительного синтеза ИЖ является вариант микроэкстракции с диспергированием растворителя в образующуюся *in situ* ИЖ. В литературе имеются примеры экстракции ионов металлов в ИЖ, образующиеся *in situ*. Во всех случаях получали ионные жидкости на основе катиона диалкилимидазолия и фторированных анионов. Причем исходным веществом служила гидрофильная водорастворимая ИЖ, из которой по реакции обмена при добавлении соли подходящего аниона *in situ* образовывалась гидрофобная ИЖ, отделяющаяся от водного раствора.

В настоящей работе исследовали возможность получения *in situ* ИЖ на основе катионов четвертичного аммония и нефторированных анионов и экстракцию ионов металлов в образующиеся *in situ* ИЖ. Использовали хорошо зарекомендовавшую для экстракции ИЖ TOALS, а также ранее не исследованные для экстракции ионов металлов ионные жидкости TBADOSS, THADOSS. Получить ИЖ TOMAS *in situ* в водном растворе не удалось, так как поставщик катиона этой ИЖ, TOMAC1 (Aliquat 336), не является водорастворимым, вследствие чего реакция метатезиса не протекала.

Предварительные исследования показали, что для получения ИЖ *in situ* необязательно использовать гидрофильную ИЖ. ИЖ может быть получена из двух твердых солей по реакции:  $K^+X^- + Y^+A^- \leftrightarrow K^+A^- + Y^+X^-$ , где  $K^+$ ,  $A^-$  - относительно гидрофобные катион и анион;  $Y^+$ ,  $X^-$  - относительно гидрофильные катион и анион. Если хотя бы одна из солей водорастворима, то при удачном гидрофобно-гидрофильном балансе катиона и аниона образующейся ИЖ, она может выделиться в отдельный от воды слой; при этом агрегатное состояние исходных солей совершенно не важно.

Так, предварительные эксперименты показали, что при добавлении к водному раствору N-лауроилсаркозината натрия соли четвертичного аммония (бромида тетраоктиламмония) в стехиометрических количествах, кратковременного встряхивания и центрифугирования происходит отделение от воды второй фазы – ИЖ. Образование

76

второй, не смешивающейся с водой фазы, наблюдали также и при добавлении бромида тетрагексиламмония к водному раствору диоктилсульфосукцината натрия.

Исследовали экстракцию ионов кадмия(II), кобальта(II), меди (II), никеля(II), свинца(II) и цинка(II) в образующиеся *in situ* ИЖ в присутствии реагента ПАР. Для выбора условий эффективной экстракции ионов металлов исследовали влияние pH, концентрации комплексообрказующего реагента, объема образующейся ИЖ, соотношения количеств катионной /анионной составляющей ИЖ.

### 5.2.1. Экстракция ионов металлов в образующийся in situ TOALS

Ионную жидкость TOALS получали *in situ* из N-лауроилсаркозината натрия (анионная составляющая ИЖ, LSNa) и бромида тетраоктиламмония (катионная составляющая ИЖ, TOAB). Поскольку LSNa достаточно хорошо растворим в воде, то для эффективного диспергирования образующейся ИЖ к водному раствору LSNa добавляли навеску TOAB. Для улучшения/ускорения диспергирования пробирку с пробой помещали в водяную баню ( $\approx$  90 °C) на 1 мин. При этом наблюдали интенсивное помутнение раствора. После центрифугирования (не более 15 мин) наблюдали разделение фаз.

Состав ИЖ, полученной *in situ* из водных растворов, подтверждали с помощью элементного анализа (C, H, N). Содержание C, H, N в TOALS по расчетам составляло 76,5, 13,10, 3,80 мас.%; соотношение C/N составляло 20,15. По результатам элементного анализа содержание C, N, H составило 72,90, 3,45, 13,40 мас.%, соответственно, соотношение C/N – 21,07. Соотношение C/N несколько выше расчетного, что может быть связано с лишь частичным замещением бромида на лауроилсаркозинат в ходе реакции ионного обмена, то есть с образованием смешанной соли состава TOA(LS<sub>x</sub>)(Br<sub>1-x</sub>). При изменении значения *x* от 1 до 0 соотношение C/N увеличивается с 20,15 до 27,44; полученное экспериментально значение 21,07 соответствует *x* = 0,2 и соли TOA(LS<sub>0.8</sub>)(Br<sub>0.2</sub>).

В отсутствие комплексообразующих реагентов в образующуюся *in situ* TOALS количественно экстрагировался только Cd(II), степень извлечения Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) не превышала 50% (рис. 10).



Рис. 10. Экстракция ионов металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* TOALS в отсутствие комплексообразующего реагента (V<sub>0</sub>:V<sub>B</sub> = 1:40)

Для исключения возможного недостатка емкости ИЖ для экстракции всех ионов металлов увеличили объем ИЖ от 100 до 200 мкл. Однако, увеличение объема образующейся TOALS не привело к увеличению степени извлечения металлов. Для Zn(II) это и вовсе привело к ухудшению экстракции. Скорее всего, больший объем ИЖ хуже диспергировался, что и приводило к снижению степени извлечения.

Экстракция ионов металлов с ксиленоловым оранжевым и тайроном. С целью повышения эффективности извлечения металлов при совместном присутствии исследовали экстракцию в образующуюся *in situ* TOALS не только с ПАР, но и с другими водорастворимыми комплексообразующими реагентами: ксиленоловым оранжевым и тайроном (рис. 11). Только введение ПАР способствовало увеличению степени извлечения Co(II), Ni(II) и Cu(II), экстракция кобальта(II) стала количественной.

В присутствии ксиленолового оранжевого и тайрона количественное извлечение не достигалось ни для одного из металлов. Для исключения возможности недостатка комплексообразующих реагентов для экстракции металлов увеличили концентрацию реагентов до  $1 \cdot 10^{-2}$  М, однако существенного влияние на эффективность экстракции не наблюдалось. Таким образом, реагенты тайрон и ксиленоловый оранжевый не пригодны для групповой экстракции исследуемых металлов. Дальнейшее исследование экстракции металлов в *in situ* ИЖ исследовали в присутствии ПАР.



Рис. 11. Экстракция ионов металлов (800 мкг/л) в образующийся *in situ* TOALS в присутствии комплексообразующих pearentoв (1·10<sup>-2</sup>M), V<sub>0</sub>=0,1 мл, V<sub>B</sub>=4,0 мл, pH = 8,0 – 9,0)

Соотношение катионной и анионной составляющей ИЖ при ее получении - один из наиболее важных факторов, влияющих на эффективность экстракции в образующуюся *in situ* ИЖ. Оно влияет на количество образующейся ИЖ, на соотношение объемов водной и органической фаз, на степень диспергирования и, что немаловажно, на возможность разделения фаз. Зависимость степени извлечения металлов в образующуюся *in situ* TOALS от соотношения N-лауроилсаркозината натрия и бромида тетраоктиламмония исследовали на примере экстракции Cu(II) (400 мкг/л) и Cd(II) (800 мкг/л) (рис. 12). Экстракцию проводили из 4,0 мл водной фазы, количества LSNa и TOAB рассчитывали на получение 100 мкл TOALS.

Максимальное извлечение достигалось при избытке LSNa, при соотношении LSNa:TOAB = 2:1. Скорее всего это связано с лучшим диспергированием ИЖ при избытке обладающего поверхностно-активными свойствами лауроилсаркозината. При таком соотношении капля ИЖ была хорошо сформирована. Когда же в избытке присутствовал TOAB, образующаяся ИЖ прилипала к стенкам пробирки. Поскольку уже при соотношения LSNa:TOAB = 1:1 достигалось хорошее извлечение, для уменьшения расхода реагентов в дальнейшем использовали соотношениие 1:1



Рис. 12. Экстракция Cu(II) (400 мкг/л) и Cd(II) (800 мкг/л) в присутствии ПАР (0,01 М) в образующийся *in situ* TOALS в зависимости от соотношения LSNa:TOABr (pH = 7, V<sub>o</sub>:V<sub>o</sub> = 1:40)

Исследовали влияние соотношения объемов водной и органической фаз на степень извлечения металлов в образующуюся *in situ* TOALS в присутствии ПАР (рис. 13). Объем водной фазы составлял 4,0 мл, объем органической фазы варьировали от 20 до 200 мкл (в соответствии с литературными данными [197] в микроэкстракции с диспергированием растворителя объемы используемой в качестве экстрагента ИЖ варьируют от 8 до 500 мкл).

На примере экстракции Cu(II) показано, что максимальное извлечение достигается при соотношении объемов водной и органической фаз 40:1 (в расчете на 100 мкл образующейся ИЖ). В этих условиях экстракция Cu(II) близка к количественной (в присутствии ПАР (0,01 М), pH=7,5). Дальнейшее уменьшение соотношения объемов водной и органической фаз не приводило к увеличению степени извлечения. Для последующих экспериментов выбрали соотношение  $V_6$ :  $V_o = 40:1$ .



Рис. 13. Зависимость степени извлечения Cu(II) (400 мкг/л) в образующийся *in situ* TOALS от соотношения объемов водной и органической фаз (*с<sub>ПАР</sub>* = 0,01 M, pH=7,5)

80

Исследовали зависимость степени извлечения металлов в образующуюся in situ TOALS om pH. Оптимальный pH экстракции, и значения степеней извлечения ионов металлов представлены в табл. 8.

Для Cd(II) и Co(II) характер полученных зависимостей близок к наблюдаемому для обычной экстракции в предварительно синтезированный TOALS (рис. 14). Кадмий(II) извлекается практически количественно при pH < 3 (по-видимому, как и в случае традиционной экстракции, извлекаются хлоридные комплексы кадмия [187]; хлорид вводили с соляной кислотой для достижения низких значений pH) и в области pH 9–12 (очевидно, в виде комплексов с ПАР). Для Co(II) извлечение увеличивалось с ростом pH и приближалось к количественному при pH > 9. Степень извлечения Ni(II), Pb(II) и Cu(II) в присутствии ПАР ( $1 \cdot 10^{-2}$ M) не превышала 80% в диапазоне pH 4-11, степень извлечения Zn(II) оказалась ниже 40% (pH 3-11).



Рис. 14. Экстракция ионов металлов (800 мкг/л) в образующуюся *in situ* TOALS в присутствии ПАР (1·10<sup>-2</sup>М) в зависимости от pH (V<sub>0</sub>=0.1 мл, V<sub>B</sub>=4,0 мл)

Металл	Оптимальный pH экстракции	R, %
Cd(II)	1,6 -2,6 9,0 – 12,0	99±1 >85
Co(II)	9,2 - 11.0	95±2
Cu(II)	4,3-8,6	70±2
Ni (II)	6,5 - 8,0	72±3
Pb(II)	8,5 -10,0	63±3
Zn(II)	2,3-8,5	35±5

Таблица 8. Экстракция ионов металлов (800 мкг/л) в образующийся *in situ* TOALS ( $C_{\text{ПАР}} = 1 \cdot 10^{-2}$ M, Vo:VB = 1:40)

Влияние концентрации ПАР на извлечение металлов в *in situ* образующуюся TOALS исследовали на примере Cu(II) и Cd(II) (рис. 15). Экстракцию проводили при pH, соответствующем оптимальной экстракции. С увеличением концентрации реагента степень извлечения металлов увеличивалась. Для кадмия количественную экстракцию наблюдали уже при концентрации ПАР  $5 \cdot 10^{-4}$ M, для меди извлечение не превышало 90% при концентрации реагента –  $1,7 \cdot 10^{-2}$ M.



Рис. 15. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Cd(II) (400 мкг/л) от концентрации ПАР (pH = 8,  $V_0: V_6 = 1:40$ )

Как следует из тангенсов углов наклона соответствующих билогарифмических зависимостей коэффициента распределения металла от концентрации ПАР соотношение металл : ПАР в экстрагирующихся соединениях составило 1 : 1 для кадмия и меди (рис. 16).



Рис. 16. Зависимость коэффициента распределения Cu(II) и Cd(II) (400 мкг/л) в образующийся *in situ* TOALS от концентрации ПАР (pH = 8, V<sub>o</sub>:V<sub>o</sub> = 1:40)

## 5.2.2. Экстракция ионов Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn при совместном присутствии в образующуюся in situ ИЖ TOALS

При исследовании экстракции ионов Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn при совместном присутствии в образующуюся *in situ* ИЖ TOALS наблюдали существенное изменение характера pH зависимостей по сравнению с результатами экстракции в предварительно синтезированную TOALS, так и с результатами, полученными для извлечения индивидуальных металлов в in situ TOALS. Так, существенно хуже извлеклись Pb(II) и Cd(II): степень извлечения не превышала 35 %. Количественная экстракция достигалась только для меди (II) при pH = 7. Для исключения возможности недостатка емкости ИЖ для экстракции всех ионов металлов увеличили объем образующейся ИЖ в 2 раза. Однако, увеличение объема образующейся TOALS не привело к увеличению степени извлечения металлов. Для Zn это и вовсе привело к снижению степени извлечения. Скорее всего, больший объем ИЖ хуже диспергировался, что и приводило к снижению эффективности экстракции. В целом, данные свидетельствуют о различии экстракционных механизмов извлечения металлов в предварительно синтезированную ИЖ TOALS и в TOALS, образующуюся *in situ*.

Таким образом, задача группового концентрирования металлов с ПАР в *in situ* образующийся TOALS не была достигнута: количественно экстрагировались только никель(II) и кобальт(II), извлечение меди(II) близко к количественному.

### 5.2.3. Экстракция ионов металлов в образующиеся in situ THADOSS и TBADOSS

Перспективными для экстракции ионов металлов являются ионные жидкости, на основе катионов четвертичного аммония и аниона диоктилсульфосукцината. Ранее в литературе исследовали только физико-химические свойства этих ИЖ [23]. Тем не менее, диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADOSS) и диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония (TBADOSS) привлекательны тем, что они не смешиваются с водой, но, как и другие ГГИЖ, содержат после насыщения значительное количество воды (до 8,9 мас.%), анионы этих ионных жидкостей потенциально способны к комплексообразованию и, соответственно, перспективны для экстракции гидрофильных соединений, в т.ч. и комплексов металлов. Немаловажно, что THADOSS и TBADOSS могут быть получены из доступных реагентов (диоктилсульфосукцинат – анион широко распространненого ПАВ).

Предварительные исследования показали, что ИЖ THADOSS и TBADOSS могут быть получены непосредственно в водной фазе в ходе реакции обмена между диоктилсульфосукцинатом натрия и бромидом тетраалкиламмония. Для осуществления экстракции металлов в ИЖ, образующуюся *in situ*, к водному раствору, содержащему ионы металлов и ПАР добавляли диоктилсульфосукцинат натрия (DOSSNa), после его растворения вводили раствор бромида тетрабутиламмония (TBAB) или добавляли бромид тетрагексиламмония (THAB). При добавлении бромида тетраалкиламмония раствор мгновенно становился мутным, что свидетельствовало об образовании тонкодисперсной эмульсии образующейся ИЖ. Стоит отметить, что при получении *in situ* TOALS диспергирование образующейся ИЖ было слабовыраженным.

Исследовали возможность группового извлечения ионов металлов кадмия(II), свинца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS.

### 5.2.3.1. Экстракция ионов металлов в образующийся in situ THADOSS

Исследовали влияние pH на экстракцию шести металлов (при совместном присутствии) в образующуюся *in situ* ИЖ THADOSS. Экстракцию проводили из 4,0 мл водной фазы, в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> M), рассчитывали количество DOSSNa и THAB для получения 100 мкл ИЖ THADOSS. Вид зависимости степени извлечения ионов металлов от pH представлен на рис. 17.



Рис. 17. Групповая экстракция: зависимость степени извлечения металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* THADOSS в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> M) от pH (*V*<sub>o</sub>:*V*<sub>e</sub> = 1:40, THAB:DOSSNa = 1:1)

Для ионов Cd(II) и Ni(II) достигнуто количественное извлечение при pH = 5. Для Cu(II) и Co(II) при этом pH извлечение близко к количественному (>90 %). Хуже извлекаются Zn(II) и Pb (II) (степени извлечения 84 % и 74 % соответственно). Почти для всех рассматриваемых ионов металлов максимальные значения степеней извлечения достигались при pH = 5; при этом значении pH проводили дальнейшие исследования.

Зависимость степени извлечения металлов от концентрации ПАР представлена на рис. 18. Извлечение близкое к количественному для всех металлов достигалось при концентрации ПАР 1·10<sup>-3</sup> М.



Рис. 18. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* THADOSS от концентрации ПАР (pH = 5, V<sub>THADOSS</sub> = 100 мкл, V<sub>o</sub>: V<sub>s</sub> = 1:40, THAB:DOSSNa = 1:1)



Рис. 19. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* THADOSS от соотношения объемов водной и органической фаз (pH = 5,  $c_{\Pi AP} = 1 \cdot 10^{-3}$  M, THAB:DOSSNa = 2:1)

Изучение зависимости степени извлечения металлов от соотношения объемов водной и органической фаз показало, что количественная экстракция всех металлов достигалась при соотношении объемов водной и органической фаз 40:1 и 20:1 (рис. 19). Объем водной фазы составлял 4,0 мл, а объем органической фазы варьировали от 20 мкл до 200 мкл. Дальнейшее уменьшение объема образующейся ИЖ приводило лишь к уменьшению степени извлечения. Для работы было выбрано соотношение V<sub>6</sub> :V<sub>0</sub> = 40:1.

Зависимость степени извлечения металлов (при совместном присутствии) в образующуюся *in situ* THADOSS от соотношения количества катионной (THAB) и анионной (DOSSNa) составляющей ИЖ, взятых для ее получения, представлена на рис. 20. При введении избытка DOSSNa по отношению к катионной составляющей ИЖ – THAB – диспергирование образующейся THADOSS было настолько эффективным, что агрегирование ИЖ в отдельную фазу происходило слабо и окончательно разделить фазы не удавалось, что, по-видимому, связано с поверхностно-активными свойствами DOSSNa. Все исследуемые металлы экстрагировались количественно при двукратном избытке THAB по отношению к DOSSNa.



Рис. 20. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* THADOSS от соотношения количества THAB:DOSSNa  $(V_{6}:V_{0}=40:1, c_{\Pi AP}=1\cdot10^{-3} \text{ M}, \text{pH}=5)$ 



Рис. 21. Зависимость степени извлечения Co(II) и Pb(II) (200 мкг/л) в образующийся *in situ* THADOSS в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> M) от времени контакта фаз (pH=5, THAB:DOSSNa=2:1, V<sub>THADOSS</sub> = 100 мкл)

Исследование времени, необходимого для установления экстракционного равновесия при групповом извлечении металлов в образующийся *in situ* THADOSS, показало, что экстракционное равновесие достигается менее чем за 1 мин (рис. 21).

Таким образом, были найдены оптимальные условия для количественного извлечения ионов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в присутствии ПАР в образующийся *in situ* THADOSS: pH = 5,  $c_{\Pi AP} = 1.10^{-3}$  M,  $V_6:V_0=40:1$ , соотношение THAB:DOSSNa = 2:1, время контакта фаз: 1 мин.

### 5.2.3.2. Экстракция ионов металлов в образующийся in situ TBADOSS

Исследовали экстракцию ионов металлов в присутствии ПАР в образующийся *in situ* TBADOSS. Поставщик катионной составляющей этой ионной жидкости – бромид тетрабутиламмония (более доступен, чем THAB) хорошо растворим в воде [23], что позволяет получать ИЖ *in situ* добавлением водного раствора TBAB к водному раствору DOSSNa.

Экстракцию проводили из 4,0 мл водной фазы, в присутствие ПАР (1·10<sup>-3</sup> M), рассчитывали количество DOSSNa и TBAB для получения 100 мкл ИЖ TBADOSS, соотношение катионной и анионной составляющей выбрали 2:1, по аналогии с условиями получения ИЖ THADOSS. Влияние pH, концентрации ПАР, соотношения объемов водной и органической фаз на экстракцию ионов металлов при совместном присутствии представлено на рис. 22-24.

Для Co(II) количественное извлечение наблюдалось в диапазоне pH 2-5. Для Cd(II) и Ni(II) количественное извлечение достигалось при pH  $\approx$  5, при этом же pH достигалась максимальная степень извлечения Pb(II) (89 %). Извлечение Zn(II) близко к количественному при pH = 7 (95 %). Сравнительно хуже извлекалась Cu(II), степень извлечения достигала лишь 80 % (при pH = 4).



Рис. 22. Групповая экстракция: зависимость степени извлечения металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* TBADOSS в присутствие ПАР (1·10<sup>-3</sup> M)от pH (соотношение TBAB:DOSSNa = 2:1)



Рис. 23. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в образующуюся in situ TBADOSS от концентрации ПАР (pH = 5, *V6:V0*=40:1,*V*<sub>TBADOSS</sub> = 100 мкл)



Рис. 24. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* TBADOSS от соотношения объемов водной и органической фаз (pH = 5,  $c_{\Pi AP} = 1.10^{-3}$  M,  $V_{TBADOSS} = 100$  мкл)

Максимальные значения степеней извлечения для всех металлов были получены уже при соотношении объемов водной и органической фаз 40:1 (100 мкл образующегося TBADOSS). Дальнейшее уменьшение объема ИЖ приводило лишь к уменьшению степени извлечения, особенно для Cd(II) (рис. 24). Для последующих исследований было выбрано соотношение  $V_6:V_0 = 40:1$ .

Зависимость степени извлечения металлов (при совместном присутствии) в образующуюся *in situ* THADOSS от соотношения количеств TBAB и DOSSNa представлена на рис. 25. При введении малейшего избытка DOSSNa по отношению к катионнной составляющей ИЖ – TBAB – диспергирование образующейся TBADOSS было настолько эффективным, что не происходило агрегирование ИЖ в отдельную фазу (даже при центрифугировании со скоростью 14000 об/мин), что, возможно, связано с поверхностно-активными свойствами DOSSNa и большей гидрофильностью TBAB, по сравнению с

ТНАВ. По этой причине экстракцию при избытке анионной составляющей (DOSSNa) ИЖ не исследовали.



Рис. 25. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в образующийся *in situ* TBADOSS от соотношения TBAB:DOSSNa (V<sub>e</sub>:V<sub>e</sub>=40:1, c<sub>ПAP</sub> = 1·10<sup>-3</sup> M, pH = 5)

Наиболее эффективно металлы экстрагировались при двукратном избытке катионной составляющей ИЖ (TBAB) по отношению к анионной (DOSSNa). Количественное извлечение достигнуто для трех металлов: Co(II), Ni(II), Zn(II), для Cd(II), Cu(II) и Pb(II) извлечение близко к количественному (94 %, 94 %, 87 % соответственно). Установлено, что время достижения экстракционного равновесия, не превышает 1 мин.

Как изложено выше, были подобраны условия для проведения групповой, близкой к количественной, экстракции ионов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в присутствии ПАР в образующийся *in situ* TBADOSS: pH = 5,  $c_{\Pi AP} = 1 \cdot 10^{-3}$  M,  $V_B: V_o = 40:1$ , соотношение TBAB:DOSSNa = 2:1, время контакта фаз: 1 мин.

Таким образом, показана возможность получения *in situ* аммониевых ГГИЖ при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость. Ионы металлов кадмия(II), меди(II), свинца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) экстрагируются в ИЖ (TOALS, THADOSS и TBADOSS), образующиеся *in situ*, в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup>M). Количественная экстракция ионов металлов в THADOSS, образующийся *in situ* ( pH = 5,  $V_6$ : $V_o$  = 40:1), может быть использована для группового извлечения ионов металлов из водных растворов.

### 5.2.4. Определение ионов металлов методом МП-АЭС после экстракции в ИЖ

Для определения исследованных ионов металлов в фазе ИЖ после экстракции чаще всего применяют атомно-абсорбционные методы (в пламенном и в электротермическом варианте атомизации) [109; 113; 115; 117; 198–203]. Главным ограничением этих методов является одноэлементность. Для определения металлов группового после концентрирования необходимо использовать метод многоэлементного анализа. Для этой цели подходят атомно-эмиссионные методы. Однако, рассматривая источники атомизации пробы, можно сказать, что пламенная АЭС, а также АЭС с искровым или дуговым разрядом вряд ли дадут хорошо воспроизводимые результаты. Рассматривая способы детектирования аналитического сигнала, можно с уверенностью сказать, что высокое содержание органической матрицы и вязкость ИЖ не позволит проводить МС-детектирование без дополнительной предварительной подготовки экстрактов перед введением в ИСП-МС спектрометр. Таким образом, наиболее подходящим методом анализа ДЛЯ многоэлементного определения ионов металлов после их экстракционного извлечения являются атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной или микроволновой плазмой. На данный момент количество работ по определению ионов металлов непосредственно в фазе ИЖ методом ИСП-АЭС относительно мало [85], а работы по определению методом МП-АЭС отсутствуют вовсе, что говорит о перспективности этого направления.

Представляло интерес исследовать возможность сочетания экстракционного концентрирования с методом МП-АЭС для многоэлементного определения металлов в фазе ИЖ. Стоит отметить, что в литературе отсутствуют примеры применения жидкостьжидкостной экстракции для целей концентрирования перед МП-АЭС определением. В главе 2.2.3.1 показана возможность группового экстракционного концентрирования кадмия(II), меди(II), свинца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) в ИЖ, образующуюся *in situ*.

Для экстракции выбрана ИЖ THADOSS, для которой достигнуто количественное извлечение всех исследуемых металлов. Экстракцию ионов металлов проводили из водных растворов (8,0 мл) в присутствии ПАР ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) в 200 мкл THADOSS, образующегося *in situ*, при pH = 5. Объемы обеих фаз было решено увеличить в 2 раза, это позволило воспроизводимо отбирать аликвоту экстракта (75 мкл) и в то же время сохранять желаемое соотношение фаз.

Для построения градуировочной зависимости готовили растворы с содержанием металлов (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) 10, 20, 50, 70, 100 мкг/л. Проводили экстракцию металлов

в THADOSS, образующийся *in situ*. После разделения фаз отбирали 75 мкл экстракта и переносили в микропробирку. Высокая вязкость экстракта не позволяла напрямую вводить его в плазму спектрометра при использовании метода ИСП-АЭС и МП-АЭС. Для понижения вязкости экстракт разбавляли органическим растворителем (подобно подходу предложенному в работе [85] для снижения вязкости имидазолиевой ИЖ перед введением в ИСП-АЭС спектрометр). В качестве разбавителя использовали изопропанол: к 75 мкл экстракта добавляли 300 мкл изопропанола. Такое количество органического растворителяя выбрано для получения достаточного для ввода в спектрометр объема пробы. Поскольку регистрация эмиссионного сигнала в МП-АЭС происходит последовательно, для анализа всех определяемых элементов требовалось не менее 350 мкл разбавленного экстракта.

Низкая скорость подачи образца (7 об/мин) выбрана в целях минимизации расхода пробы, а также для наименьшего загрязнения атомизатора (горелки) продуктами сгорания/разложения органики. Для распыления пробы использовали инертный полимерный небулайзер One Neb. Его главные преимущества перед стеклянным небулайзером заключаются в значительном сокращении расхода пробы, а также в более эффективном распылении.

Длины волн эмиссионных линий металлов выбирали исходя из двух условий: максимальная удаленность от эмиссионных линий железа и максимальная интенсивность выбранной линии. Первое условие необходимо для применения разрабатываемой методики к реальным объектам с высоким содержанием железа, по отношению к которому исследованные ИЖ также должны проявлять хорошую экстракционную способность. Второе условие необходимо для достижения наилучшего соотношения сигнал/шум, т.е. для понижения пределов обнаружения.

В табл. 9 представлены метрологические характеристики определения ионов металлов в экстракте методом МП-АЭС. Пределы обнаружения рассчитывали как отношение трех стандартных отклонений для 20-ти измерений холостых растворов к наклону градуировочной зависимости.

Металл	Диапазон определяемых содержаний, мкг/л	<i>C<sub>min</sub>, мкг/л</i>	<i>s</i> <sub><i>r</i></sub> *, %
Cd	7-70	3	8
Со	27-100	8	2
Cu	7-70	2	7
Ni	27-70	8	6
Pb	90-200	27	8
Zn	100-200	30	8

Таблица 9. Метрологические характеристики определения металлов методом МП-АЭС после экстракции в THADOSS

\*-погрешность приведена для пробы с исходным содержанием металлов 50 мкг/л

Рассчитанные пределы обнаружения уступают достигаемым в методах ПААС и ИСП-АЭС (приложение 1), что, скорее всего связано с сильным фоновым излучением молекулярных ионов, которые образуются вследствие разложения ионной жидкости и молекулярного растворителя (изопропанола) в плазме.

Проверку правильности проводили методом "введено-найдено". Готовили смесевые стандартные модельные растворы, содержащие по 50 мкг/л каждого металла. Затем проводили экстракцию металлов из этих растворов и определяли содержане металлов в фазе ИЖ методом МП-АЭС по градуировочным зависимостям. Результаты представлены в табл. 10.

Металл	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	R, %
Cd	50	47±4	94±7
Со	50	47±1	94±7
Cu	50	51±3	100±7
Ni	50	50±3	100±6
Pb	<b>Pb</b> 50		92±2
<b>Zn</b> 50		50±4	100±8

Таблица 10. Проверка правильности определения металлов методом МП-АЭС в модельном растворе после экстракции<sup>\*</sup> в ИЖ

<sup>\*</sup> - условия экстракции: (pH=5,  $c_{\Pi AP}$ =1·10<sup>-3</sup> M, THAB:DOSSNa = 2:1,  $V_o: V_s$  = 1:40; n=3, P=0,95)

Чувствительность определения металлов методом МП-АЭС в органических матрицах в литературе практически не представлена вследствие новизны метода. Однако, имеется информация о пределах обнаружения некоторых элементов в модельных растворах на деионизованной воде [204], высокозасоленных кислотных вытяжках [205] (табл. 11) и биотопливах [206].

Таблица 11. Пределы обнаружения ионов металлов в модельных растворах методом МП-АЭС [205], мкг/л

Металл	H <sub>2</sub> O	0,1 н H2SO4	1 M HCl	2 M HNO <sub>3</sub>
Cd	1,4	80	20	15
Со	_	10	10	3
Cu	_	5	5	10
Ni	_	10	10	3
Pb	4,4	25	15	10
Zn	2,8	130	110	110

Как следует из табл.11, введение в раствор матричных компонентов, например, анионов кислот, приводит к значительному ухудшению пределов обнаружения элементов. Это может быть связано с появлением эмиссионных полос молекулярных ионов. Кроме того, существует ряд элементов (Zn, Pb, Cd и др.) пределы обнаружения которых, даже при

определении в сравнительно легких матрицах, достаточно высоки. Так, для свинца предел обнаружения в деионизованной воде 4,4 мкг/л [204], в растворе азотной кислоты, которая часто используется в практике атомно-эмиссионного анализа, уже 10 мкг/л, а в микроэмульсии керосина с пропанолом в работе [206] по определению ряда металлов в топливах, 60 мкг/л. С этой точки зрения, предварительное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения для исследованных металлов и значительно расширить возможности метода МП-АЭС.

Сравнение пределов обнаружения при прямом определении в модельных растворах (табл. 11) и полученных после экстракционного концентрирования в ИЖ THADOSS (табл. 9) показало, что предварительное групповое концентрирование позволяет улучшить пределы обнаружения в 5 раз для Си и Cd, в 3 раза для Zn. Для кобальта и никеля пределы обнаружения остались на том же уровне. Только для свинца пределы обнаружения остаются высокими. Это, по-видимому, связано с фоновым излучением молекулярных ионов в области эмиссионной линии свинца. Возможным решением может стать замена изопропанола на другой органический растворитель, выбор другой эмиссионной линии свинца, а также уменьшение скорости подачи распылителя для уменьшения количества образующихся молекулярных ионов.

Таким образом, продемонстрирована возможность многоэлементного определения ионов металлов методом МП-АЭС после концентрирования в фазе ИЖ. Для снижения пределов обнаружения металлов необходима оптимизация инструментальных параметров прибора (давление в распылительной камере, время стабилизации пробы в плазме, варьирование количества подаваемой пробы, диаметра трубок) и подбор разбавителя.

# Глава 6. Экстракция ионов металлов в двухфазных водных системах на основе аммониевых солей

Несмотря на потенциальное многообразие ИЖ, пригодных для экстракции металлов, их практическому применению по-прежнему препятствуют дороговизна и недоступность ИЖ (особенно комплексообразующих); ограниченный ассортимент анионов, образующих гидрофобные ИЖ; недостаточно низкая растворимость ИЖ в воде, вызывающая потери ИЖ в процессе экстракции и загрязнение водных фаз.

Еще одним вариантом жидкость-жидкостной экстракции, не использующим традиционные органические растворители, и, следовательно, отвечающим требованиям «зеленой химии» является экстракция в двухфазных водных системах, ДФВС. Такие системы чаще всего образуются в результате добавления больших количеств неорганических солей (высаливателей) к водным растворам полимеров [128; 129; 207; 208], гидрофильных ионных жидкостей [209; 210; 148], цвиттер-ионных соединений [211]. Отличительная особенность ДФВС состоит в том, что обе фазы главным образом состоят из воды (мольная доля  $\chi \ge 50\%$ ), что обуславливает способность к экстракции гидрофильных соединений. ДФВС являются удобной биосовместимой средой для биологически активных соединений, поскольку не содержат токсичных органических растворителей. К достоинствам ДФВС также относятся простота получения и доступность. Главным недостатком ДФВС является необходимость введения в систему высаливателя в высокой концентрации, что может существенно осложнить анализ, особенно в случае определения следовых количеств веществ. К тому же, объем образующейся фазы и экстракционные свойства ДФВС могут сильно зависеть от солевого состава исследуемого образца (к примеру, изначально высокое содержание солей в образцах морских вод). Более того, высокое содержание соли-высаливателя чаще всего является нежелательным для сочетания экстракционного концентрирования с методами атомно-эмиссионной спектроскопии, чувствительность которых может серьезно зависеть от концентрации солей в пробе [212; 213].

Удивительным и в то же время малоизвестным является тот факт, что некоторые органические соли способны образовывать ДФВС при контакте с водой и в отсутствие высаливателей, примером такой органической соли является бромид тетрагексиламмония, ТНАВ [186]. ТНАВ не является ИЖ, при комнатной температуре это твердое вещество с температурой плавления 81-83 °C. При добавлении твердой соли ТНАВ к воде самопроизвольно при комнатной температуре происходит отделение второй жидкой фазы в отсутствие какого-либо дополнительного воздействия. Необходимо отметить, что отделяющаяся от воды «менее водная» фаза состоит по большей части из воды (мольная доля воды  $\gamma > 50$ %). ДФВС ТНАВ – H<sub>2</sub>O отличается от традиционных ДФВС, для

образования которых необходимо присутствие высаливателя. Тем не менее, система ТНАВ – вода сочетает в себе преимущества ИЖ и ДФВС. Ионная природа такой системы не только обуславливает нелетучесть экстрагирующей фазы, но и обеспечивает ее способность к ионному обмену. Очевидным достоинством является и высокое содержание воды в отделяющейся от воды фазе, что может использоваться для извлечения гидрофильных веществ, в том числе ионов металлов и их комплексов. ДФВС образуется при добавлении к воде всего одной органической соли, это позволяет избежать всех недостатков, связанных с введением в систему высаливателя. К достоинствам ДФВС можно отнести и возможность получения *in situ* в процессе экстракции, и ожидаемую в связи с этим эффективность массопереноса.

Некоторые соли четвертичного аммония способны также образовывать и традиционные ДФВС В присутствии высаливателя, В частности бромид тетрабутиламмония, ТВАВ [175; 176; 214]. Такие системы уже применялись для селективного отделения  $Cd^{2+}$  от  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  Fe<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup> с последующим определением методом ЭТААС [175; 176]. Однако, для группового концентрирования ионов металлов в присутствии комплексообразующего реагента ранее не исследовались. Отделяющаяся от воды фаза, обогащенная ТВАВ, обладает низкой вязкостью, а также смешивается с водой в любых соотношениях, это может существенно облегчить введение экстракта в плазму при последующем определении элементов методами ИСП-АЭС и МП-АЭС.

Хлорид бензетония (BztCl) – соль четвертичного аммония, катионное ПАВ, твердое при комнатной температуре вещество, с температурой плавления 164-166°C, хорошо растворимое в воде. BztCl обладает антимикробным, противовирусным и антисептическим действием, активно применяется в составе фармацевтических, косметических средств в консерванта/дезинфектанта, качестве является продуктом многотоннажного промышленного производства, более дешевым и доступным по сравнению с ТНАВ и ТВАВ. Стоит отметить, что среди всех солей четвертичного аммония по дешевизне и доступности соли бензетония уступают только солям холина и тетраэтиламмония. Наличие двух фенильных колец в молекуле BztCl отличает ее от классических ПАВ, где гидрофильные головные группы и липофильные алифатические цепи четко разделены, и, следовательно, агрегационные свойства этого вещества должны отличаться от ПАВ с алифатическими цепями. Предварительные исследования показали, что BztCl может образовывать ДФВС в присутствии высаливателей. В литературе такие системы не описаны, поэтому представляло интерес изучить в них экстракцию ионов металлов.

В рамках данной работы подробно исследовали экстракцию следующих ионов металлов: Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> в ДФВС на основе THAB, TBAB и BztCl. Прежде всего, изучали возможность экстракционного концентрирования ионов металлов в присутствии комплексообразующего реагента и возможность сочетания с последующим определением методами атомно-эмиссионной спектроскопии.

### 6.1. Двухфазная система ТНАВ – вода

Двухфазная система THAB – вода в литературе практически не описана (см. следующий раздел) и ранее не применялась для экстракции. В связи с этим исследовали некоторые физико-химические свойства системы, а также экстракционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов.

### <u>6.1.1. Физико-химические свойства системы ТНАВ – вода</u>

ТНАВ – твердая соль при комнатной температуре, слаборастворимая в воде, и образующая двухфазную систему при контакте с водой. Фазовые диаграммы ТНАВ – вода представлены Накаямой с сотр. [186]. Обе образующиеся фазы состоят из ТНАВ и воды; нижняя фаза является обедненной ТНАВ в то время, как верхняя фаза, значительно меньшая по объему, является обогащенной ТНАВ. Подчеркнем, что в отличие от традиционных ДФВС в данном случае образование новой фазы не требует добавления высаливателя.

Система ТНАВ – вода была охарактеризована нами в условиях, потенциально подходящих для применения в микроэкстракции. Было установлено, что при увеличении массы навески ТНАВ с 30 до 220 мг, добавляемой к 4,0 мл воды, объем верхней, ТНАВ-обогащенной, фазы увеличивается с 30 до 200 мкл в то время, как объем нижней фазы оставался практически постоянным. Очевидно, что уменьшение соотношения объемов верхней и нижней фаз является выгодным для применения ДФВС в целях концентрирования.

По результатам элементного анализа верхней фазы, содержание С, H, N и Br составило 59,84, 12,39, 2,92 и 16,19 мас. %, соответственно. Соотношения С/N, C/Br, Br/N и С/H составили 23,94, 24,59, 0,97, 0,41, соответственно. Данные элементного анализа хорошо согласуются с расчётными данными массового содержания элементов С (58,04), H (12,12), N (2,82), Br (16,09), как и расчетные соотношения С/N (24,00), C/Br (24,00), Br/N

98

(1,00), С/Н (0,40) для бромида тетрагексиламмония. Полученные результаты подтверждают, что образующаяся верхняя фаза состоит из ТНАВ.

Плотность верхней и нижней фаз составили 0,993 и 1,02 г/л при 20 °C, соответственно. Растворимость ТНАВ в воде составляет 0,8% масс. при 25 °C [186]. Вязкость верхней фазы при 20 °C составила 38,7 мПа·с.

Верхняя фаза, обогащенная-ТНАВ, будучи "менее водной" из двух, состоит по большей части из воды. Измеренное значение содержания воды в верхней фазе составило 12,5 мас.%, что эквивалентно мольной доле  $\chi = 78\%$ . Это значительно выше, чем значения, присущие самым "мокрым" молекулярным растворителям ( $\chi = 42\%$  для три-п-бутилфосфата,  $\chi = 52\%$  для п-бутанола). Можно ожидать, что столь гидрофильная среда будет обладать хорошей солюбилизируещей и экстрагирующей способностью по отношению к гидрофильным соединениям.

Полярность ТНАВ-обогащенной фазы охарактеризована с помощью хорошо известного зонда, красителя Рейхардта. Параметр полярности Димрота-Рейхардта ЕТ(30) составил 47,0 ккал/моль, что соответствует чуть более полярной среде, чем ацетонитрил (45,4), но менее полярной, чем этанол (52,4).

Таким образом, можно предположить высокую экстрагирующую способность системы ТНАВ – вода по отношению к полярным соединениям, в том числе водорастворимым комплексообразующим соединениям и их комплексам с ионами металлов.

### 6.1.2. Экстракция ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода

Исследовали влияние pH, ионной силы, концентрации комплексообразующего реагента и времени контакта фаз на извлечение ионов металлов. Экстракцию проводили, добавляя навеску твердого THAB к водному раствору, содержащему 200 мкг/л каждого иона металла (Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn) без использования высаливателя и органического растворителя

## 6.1.2.1. Экстракция ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода в отсутствие комплексообразующих реагентов

Хорошо известно, что некоторые ионы тяжелых металлов способны образовывать устойчивые анионные комплексы с бромид-ионами [215] (константы устойчивости (lg  $\beta_4$ ) для CdBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> и PbBr<sub>4</sub><sup>2</sup> составляют 3,7 и 1,1, соответственно). Такие комплексы могут экстрагироваться в виде ионных ассоциатов с бромидами тетраалкиламмония из водных растворов в несмешивающиеся с водой растворители. Экстракция таких ионных ассоциатов позволяет отделить металлы, образующие бромидные комплексы, от тех, которые их не образуют. Например, можно отделить ионы свинца и кадмия от ионов кобальта, меди, железа и цинка [175]. В связи с этим исследовали экстракцию: Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в ДФВС ТНАВ – вода в отсутствие комплексообразующих реагентов (рис. 26).



Рис. 26. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС ТНАВ – вода от рН (V<sub>нижн</sub>: V<sub>sepx</sub>=20:1, *m*<sub>THAB</sub> = 110 мг)

Исследовали зависимость степени извлечения ионов металлов от рН. Кадмий и свинец экстрагировались количественно в верхнюю фазу во всем исследованном диапазоне pH 2,1 – 11,8. Степень извлечения Cu, Ni, Co и Zn возрастала с увеличением pH: 37, 40, 41, 55 %(при рН 3,08) и 68, 65, 58, 65 %(при рН 6,72), однако экстракция не была количественной. Стоит отметить, что уменьшение остаточной концентрации металлов в водной, нижней, фазе при увеличении рН может быть связано с образованием малорастворимых гидроксидов металлов и осаждением их на границе раздела фаз. Более того, для практических целей гораздо чаще требуется проводить экстракцию ионов металлов из кислых растворов, нежели из слабощелочных. Для увеличения степени извлечения ионов металлов далее исследовали экстракцию В присутствии комплексообразующего реагента, ПАР.

### 6.1.2.2. Экстракция ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода в присутствии ПАР

В первую очередь исследовали влияние pH на экстракцию комплексов металл-ПАР в диапазоне pH 2,2 – 11,6. Для поддержания постоянного значения pH использовали буферы Бриттона-Робинсона. Как следует из рис. 27, степень извлечения меди, никеля, цинка и кобальта растет в интервале pH 2,2 – 4,5. При низких значениях pH в растворе доминирует протонированная форма ПАР (H<sub>3</sub>L)<sup>+</sup>, в то время как депротонированная, способная к комплексообразованию, присутствует в незначительных количествах. Для кадмия и свинца степень извлечения не зависит от pH и ионной формы ПАР, по-видимому, при низких значениях pH ионы этих металлов экстрагируются в виде бромидных комплексов. Все исследованные металлы извлекаются количественно в верхнюю фазу в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> моль/л) в диапазоне pH 5,4 – 11,6. Для дальнейшей работы было выбрано значение pH = 5,5.



Рис. 27. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС ТНАВ – вода в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> моль/л) от рН ( $V_{numen}$ : $V_{sepx}$ =20:1,  $m_{THAB}$  = 110 мг)

Количественная экстракция всех исследуемых ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода достигается в присутствии ПАР, поэтому была исследована *зависимость степени* извлечения ионов металлов от концентрации ПАР в диапазоне  $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 28). Количественное извлечение кадмия, свинца, никеля и кобальта достигается при концентрации ПАР 2,5  $10^{-5}$  моль/л, для меди и цинка необходима концентрация ПАР  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Для дальнейшей работы была выбрана концентрация ПАР  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, обеспечивающая количественное извлечение всех исследованных металлов (значения



относительного стандартного отклонения при данной концентрации варьировались от 1,0 до 3,0%).

Рис. 28. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС ТНАВ – вода от концентрации ПАР (V<sub>нижн</sub>: V<sub>верх</sub>=20:1, m<sub>THAB</sub> = 110 мг, pH = 5,5)

В целях оптимизации методики было изучено *влияние времени контакта фаз на экстракцию*. Время контакта фаз определяли, как время, прошедшее с момента добавления ТНАВ к водному раствору образца, до начала центрифугирования, то есть разделения фаз. Как можно наблюдать на рис. 29, количественная экстракция кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца достигается всего за 1 минуту. Для достижения количественного извлечения цинка требуется 5 минут. Таким образом, для уменьшения времени анализа в дальнейшем центрифугирование проводили через 5 минут после добавления ТНАВ.



Рис. 29. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС ТНАВ – вода в присутствии ПАР от времени контакта фаз (V<sub>нижн</sub>: V<sub>sepx</sub>=20:1, m<sub>THAB</sub> = 110 мг, pH = 5,5, с<sub>ПАР</sub> = 1·10<sup>-3</sup> моль/л)

Результаты показали, что экстракция в предложенной системе – крайне быстрый процесс. Добавление твердой навески ТНАВ приводило к мгновенному выделению новой фазы (обогащена ТНАВ) в виде тонкодисперсной эмульсии. Выделение новой фазы и экстракция в нее комплексов металлов с ПАР происходили одновременно. По-видимому, большая площадь контакта между каплями образующейся фазы, обогащенной ТНАВ, и водной фазой обеспечила быстрый и эффективный перенос экстрагируемых частиц в новую фазу.

Известно, что *ионная сила* может влиять на устойчивость образующихся комплексов металлов и на их степень извлечения [216]. Кроме того, из-за эффекта высаливания объем менее обводненной фазы ДФВС может меняться, что может стать существенным ограничением для применения экстракционной системы для аналитических целей. Для изучения влияние засоленности водных образцов на экстракцию в ДФВС ТНАВ – вода экстракцию ионов металлов проводили из водных растворов, содержащих 200 мкг/л каждого металла, в присутствии хлорида натрия, концентрацию которого меняли в диапазоне от 0,1 до 10 мас %. Как следует из рис. 30, добавление NaCl вплоть до 10 мас. % не влияет на степень извлечения ионов металлов и на объем отделяющейся от воды фазы. Таким образом, экстракция в ДФВС ТНАВ – вода может быть стадией пробоподготовки перед определением металлов в образцах с высоким содержанием солей (морская вода, вода из соленых озер, пластовая вода) особенно для тех методов определения, чувствительность

которых падает с ростом засоленности проб. Примером такого метода анализа является атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой (МП-АЭС).



Рис. 30. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС ТНАВ – вода в присутствии ПАР от ионной силы ( $V_{numen}$ : $V_{sepx}$ =20:1,  $m_{THAB}$  = 110 мг, pH = 5,5,  $c_{\Pi AP}$  = 1·10<sup>-3</sup> моль/л)

### <u>6.1.3 Определение металлов методом МП-АЭС после экстракции в ДФВС ТНАВ – вода</u>

Метод МП-АЭС в сочетании с концентрированием может стать приемлемой альтернативой пламенной атомно-абсорбционной и пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии как универсальный современный многоэлементный спектроскопический метод анализа. Дополнительные достоинства метода МП-АЭС – это селективность, чувствительность и безопасность анализа по сравнению с пламенными методами. Однако, для получения надежных результатов и низких пределов обнаружения требуется разработка методик предварительного концентрирования и, возможно, разделения элементов.

В литературе описаны единичные примеры успешного применения метода МП-АЭС для определения элементов в некоторых объектах со сложной, засоленной матрицей, например, в растворе искусственного пота, используемого для извлечения металлов из различных текстильных волокн [217], или в кислотно-солевой вытяжке из почвы [218]. Пределы обнаружения и пределы количественного определения, полученные для анализируемых объектов [217; 218] оказались значительно выше, чем пределы

обнаружения, полученные для тех же образцов, но после предварительного кислотного разложения, или для чистых холостых растворов. Влияние состава матрицы на пределы обнаружения исследуемых элементов в водных кислых растворах представлены в приложении 1.

Для оценки чувствительности прямого МП-АЭС определения тяжелых металлов в растворах с высоким солевым содержанием без применения предварительного концентрирования, определили пределы обнаружения тяжелых металлов для модельного раствора морской воды, который обладает сложной солевой матрицей (табл. 5). Для оценки пределов определения использовали наиболее интенсивные линии элементов. Сравнение полученных значений с заявленными в работах [219; 220] для деионизованной воды и 1%-ной HNO<sub>3</sub> показывает, что пределы обнаружения кадмия, никеля, меди и свинца для модельного раствора морской воды возрастают в 2 – 10 раз, в то время как для цинка наблюдается 60-тикратное увеличение предела обнаружения (*c<sub>min</sub>*) (приложение 2).

Значительное количество растворенных в образце солей неизбежно приводит к увеличению фонового сигнала из-за наличия спектральных помех, и, как следствие, пределы обнаружения элементов заметно ухудшаются. Высокий солевой состав не только серьезно влияет на чувствительность определения, но и может создать проблемы на стадии атомизации элементов, поскольку небулайзер и внутренний инжектор горелки спектрометра может быть заблокирован солевыми отложениями. Проведение экстракционного концентрирования перед спектрометрическим определением может улучшить чувствительность МП-АЭС определения за счет устранения нежелательного влияния солевого состава образца, а также увеличения интенсивности эмиссионных сигналов вследствие концентрирования.

Замена растворителя не всегда гарантирует увеличение чувствительности определения. Проведено прямое МП-АЭС определение ионов металлов в бензине и этанольном топливе [206], сырой нефти [221], дизеле и биодизеле [222]. Как и в случае с ИСП-АЭС, замена водной среды на органическую ведет к снижению чувствительности определения элементов на порядок. Это, безусловно, связано с изменением физических свойств образца, таких как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, влияющих на эффективность его подачи в плазму, распыление и испарение (по сравнению с водными образцами). Однако, большее влияние на изменение интенсивности эмиссионных линий оказывает введение большого количества углерода в плазму [223]. Более того, высокое содержание углерода может стать причиной повреждения горелки вследствие ее девитрификации или перегрева.

Принимая во внимание тот факт, что мощность микроволнового устройства для коммерческого прибора МП-АЭС является фиксированной (1 кВт), влиять на условия образования плазмы можно только путем варьирования рабочих параметров, таких как давление газа в распылителе, положение просмотра плазмы, скорость подачи насоса и подачи воздуха. Кроме того, испарение органических разбавителей в плазме МП-АЭС вместе с процессом распыления может быть более эффективным по сравнению с водными растворами, но на него серьезно влияют летучесть и вязкость вводимой жидкости. В нашем случае жидкий экстракт, THAB – обогащенная фаза, как и в случае с THADOSS, обладала относительно высокой вязкостью, что затрудняло его прямой ввод в плазму. В ходе работы по исследованию сочетания МЭДР с ИСП-АЭС Мартинез с сотр. [224] установили, как природа разбавителя и степень разбавления может влиять на метрологические характеристики определения. Введение смесей экстракт/спирт (до соотношения 1:3) не влияло на температуру плазмы, однако использование более летучих по сравнению с этанолом разбавителей приводило к более высоким сигналам эмиссии. В ходе настоящей работы в качестве разбавителей экстракта были исследованы октанол, n-пропанол и этанол. Было установлено, что наиболее подходящим разбавителем является этанол (рис. 31).



Рис. 31. Влияние органического разбавителя на интенсивность эмиссионной линии (Си 324,754 нм, *c*<sub>Cu</sub> = 50 мкг/л, соотношение разбавитель : экстракт = 3:1)

Необходимо отметить, что минимальное содержание этанола, которое позволяло растворить экстракт и образовать полностью гомогенную смесь, составляло 77%. Этанол подкисляли водным раствором HCl (0,04 моль/л – конечная концентрация соляной кислоты), чтобы избежать потерь ионов металлов вследствие осаждения. Это была

минимальная концентрация кислоты, не снижающая аналитические характеристики определения. В среднем интенсивности эмиссионного сигнала для смеси этанол/HCl были на 15-20% выше по сравнению с другими разбавителями. Для дальнейшей работы экстракт, THAB – обогащенную фазу, разбавляли смесью этанола с HCl и вводили в плазму напрямую.

Линия подачи образца состояла из концентрического небулайзера One Neb, изготовленного из химически инертного полимера, и двухпроходной распылительной обеспечивало образование мелкодисперсного камеры. что аэрозоля узким С распределением капель по размерам и повышение эффективности распыления при минимизации потерь образца при доставке образца до плазмы. Благодаря технологии размывания потока, конструкция небулайзера [225] не только уменьшает вероятность засорения, что очень важно при работе с пробами, в которых общее содержание солей 10% и более, но также имеет высокую эффективность распыления даже при низких скоростях потока подаваемого образца, необходимых при работе с органическими растворами [226]. Снижение скорости потока образца за счет уменьшения скорости подачи перистальтического насоса также снижает выбросы углерода и отложение сажи в распылителе. Кроме того, для устранения выбросов углерода и накопления сажи на горелке был использован внешний модуль управления газом для непрерывной подачи воздуха в плазму. Было установлено, что минимальный воздушный поток является достаточным для предотвращения осаждения продуктов горения или разложения органических веществ на горелке и получения надежного и стабильного сигнала эмиссии (рис. 32).



Рис. 32. Влияние подачи воздуха на интенсивность эмиссионного сигнала линии (Cu 324,754 нм, *c*<sub>*Cu*</sub> = 200 мкг/л, разбавитель – этанол/HCl)

Ключевую роль в получении чувствительных эмиссионных сигналов имеет давление газа в распылителе и положение просмотра плазмы. Эти параметры можно оптимизировать, используя программную опцию, сравнивающую записанные сигналы с фоновыми сигналами при различных условиях (отношение сигнала к корневому фону, SRBR). Было установлено, что для всех аналитов оптимальным является расход газа распылителя 0,4 л/мин (рис. 33).



Рис. 33. Влияние расхода газа распылителя на интенсивность эмиссионного сигнала линии (Cd 228,802 нм, *c*<sub>*Cu*</sub> = 50 мкг/л, разбавитель – этанол/HCl)

Несмотря на то, что прибор МП-АЭС имеет осевую конфигурацию, положение просмотра плазмы может быть изменено. Для большинства эмиссионных линий максимум интенсивности излучения достигался непосредственно в центре обзора плазмы. Однако, для линий Pb (283,305 нм) и Ni (305,082 нм) максимумы эмиссионных сигналов были достигнуты в положении просмотра равном 60-ти (у.е.) в обоих случаях. Мы предполагаем, что на этих длинах волн излучение молекулярных ионов растворителя (значение фонового сигнала) является максимальным в центральной позиции наблюдения плазмы, но его интенсивность уменьшается с увеличением расстояния от центра горелки из-за более низкой температуры плазмы в этих точках. Таким образом, изменяя положение просмотра горелки, можно выбрать наилучшее соотношение сигнал/шум повысить И чувствительность определения для некоторых элементов.

Температура плазмы для МП-АЭС, по меньшей мере, в два раза ниже, чем для ИСП-АЭС. С одной стороны, это может увеличивать влияние эффектов матрицы, но с другой стороны это может привести к упрощению спектров атомной эмиссии. Чтобы избежать спектрального перекрытия линий излучения определяемых элементов и мешающих, использовали следующий алгоритм выбора аналитических линий: во-первых, расстояние
от спектральной линии аналита до линии излучения возможных мешающих компонентов (например, железо или марганец) должно быть максимальным, во-вторых, интенсивность выбранной линии должна быть максимальной.

Следует отметить, что некоторые линии излучения, часто используемые для определения тех или иных элементов методом ИСП-АЭС, не представлены в программном обеспечении МП-АЭС. Более того, их число сильно ограничено по сравнению с ИСП-АЭС, а оператор не может вносить их самостоятельно. Например, для кадмия и свинца в программном обеспечении прибора МП-АЭС доступно лишь по 5 эмиссионных линий. Кроме того, аналитические линии, обеспечивающие лучшую чувствительность определения в водных растворах, не дали положительного результата при определении в органических экстрактах. К примеру, линия Pb (405,787 нм) использовалась для определения свинца в водах с высоким солевым содержанием, при этом предел обнаружения составлял 11 мкг/л (приложение 2), однако интенсивность этой линии при определении свинца в органической матрице оказалась чрезвычайно низкой, и мешающее влияние соседней линии железа было значительным. То же самое наблюдалось при определении кобальта и никеля. Проанализировав на примере смеси этанола с HCl, содержащей исследуемые металлы, возможные аналитические линии, выбрали наиболее интенсивные (табл. 7) вместе с другими инструментальными параметрами.

Исследование влияния таких инструментальных параметров как скорость подачи образца, фоновая пикселизация и время стабилизации плазмы показало, что они не имеют большого значения для оптимизации эмиссионных сигналов. Такие параметры, как напряженность магнитного поля или плазмы, потоки охлаждающего и вспомогательного газа, зафиксированы производителем прибора, поэтому их влияние на эмиссионные сигналы не изучали.

Было исследовано влияние мешающих ионов на экстракцию ионов металлов (табл. 12). Допустимыми считались концентрации мешающих ионов, вызывающие отклонения аналитического сигнала менее, чем на 5%. Как можно видеть, ионы Mn (III), Ca (II), Mg (II),  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , обычно присутствующие в пробах природной воды, при 100-кратном избытке по отношению к металлам не мешали определению тяжелых металлов в условиях эксперимента (извлечение составляло 95 – 105%).

Ионы	Соотношение		Э	кстрак	ция <sup>б</sup> (%	5)	
	мешающий ион/металл	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Fe(III)	100	103	103	90	102	86 <sup>e</sup>	98
Mn(II)	100	105	105	102	105	98	105
Ca(II)	10000	101	97	99	100	101	100
Mg(II)	10000	100	99	100	100	100	99
$SO_4^{2-}$	1000	98	101	102	102	103	105
CO3 <sup>2-</sup>	1000	102	102	100	100	100	97

Таблица 12. Влияние мешающих ионов на экстракцию металлов<sup>а</sup>

<sup>*а*</sup> - концентрация каждого иона тяжелого металла составляла 50 мкг/л;

 $^{6}$  - извлечение определяли в трех параллельных экспериментах,  $s_r$  не превышало 5%;

<sup>6</sup> – соотношение мешающий ион/металл составляло 10 при исходной концентрации Fe(III) 200 мкг/л

Стоит отметить, что железо может негативно влиять на определение свинца при совместном присутствии, извлечение последнего не превышало 86% при соотношении металл/мешающий ион 1:10 (при 200 мкг/л свинца). Это главным образом обусловлено спектральным наложением эмиссионных линий Pb (283,305 нм) и Fe (283,244 нм). Железо, в свою очередь, экстрагируется в виде комплекса с ПАР в THAB-обогащенную фазу. Исследование влияния ионов Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> на экстракцию ионов металлов показало, что при соотношении металл/мешающий ион до 1:1000 наличие этих ионов в пробе не влияет на результат определения тяжелых металлов. Таким образом, предложенная методика, сочетающая концентрирование тяжелых металлов в ДФВС с их последующим МП-АЭС определением может применяться для образцов с высоким содержанием исследованных ионов, например, морских, сточных вод или воды из соленых озер.

Метрологические характеристики предложенной методики определения тяжелых металлов представлены в табл.13. Для получения градуировочных зависимостей готовили серию смесевых стандартных растворов исследуемых металлов, проводили экстракцию в ДФВС ТНАВ – H<sub>2</sub>O, после отделения и разбавления экстракта (этанол/HCl) проводили определение металлов методом МП-АЭС. Исходные объемы водной и органической фаз составляли 8,0 и 0,2 мл, соответственно, общий объем органической фазы после разбавления составил 0,4 мл. Пределы обнаружения рассчитывали как отношение трех стандартных отклонений для 20-ти измерений холостых растворов к наклону градуировочной зависимости. Для получения холостых растворов к аликвоте деионизованной воды (pH 5,5 устанавливали с помощью буфера, добавляли необходимое количество ПАР (1 ммоль/л) и 200 мг ТНАВ, после чего отбирали экстракт, разбавляли смесью этанола и HCl и проводили МП-АЭС измерения.

Характеристика	Cd(II)	Co(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Диапазон линейности, (мкг/л)	4-400	15 - 200	0,2 - 200	4 - 100	15 - 100	40 - 100
Пределы обнаружения, (мкг/л)	1	5	0,06	1	4	3
Сходимость <sup>*</sup> , s <sub>r</sub>	0,009	0,007	0,004	0,005	0,01	0,01
Воспроизводимость <sup>*</sup> , s <sub>r</sub>	0,007	0,014	0,007	0,007	0,04	0,03

Таблица 13. Метрологические характеристики определения металлов методов МП-АЭС после экстракционного концентрирования в ДФВС ТНАВ – вода

\* - сходимость и воспроизводимость сходимость определяли для модельных образцов морской воды при концентрации каждого металла 50 мкг/л в один и разные дни, соответственно (*n* = 3)

Полученные результаты показывают, что концентрирование позволяет значительно снизить пределы обнаружения металлов методом МП-АЭС по сравнению с прямым определением (табл. 14), что, скорее всего, связано с устранением значительного влияния солевого фона морской воды. Таким образом, метод МП-АЭС с предварительным экстракционным концентрированием ионов металлов в ДФВС ТНАВ – вода может быть применен для определения низких концентраций тяжелых металлов на уровне единиц мкг/л в пробах с высоким содержанием солей.

Элемент	Прямое оп	ределение	После концентрирования в системе THAB – вода			
	<i>с<sub>тіп</sub>, (мкг/л)</i>	Предел определения (мкг/л)	<i>с<sub>тіп</sub>, (мкг/л)</i>	Предел определения (мкг/л)		
Cd	29	96	1 4			
Со	20	68	5	16		
Cu	3	8	0,06	0,2		
Ni	3	11	1	4		
Pb	11	36	4	14		
Zn	180	600	3	10		

Таблица 14. Сравнение прямого МП-АЭС определения тяжелых металлов в модельном растворе морской воды<sup>\*</sup> с определением после концентрирования в ДФВС ТНАВ - вода

\* - состав модельных растворов морской воды в соответствии с ГОСТ 53886-2010 (NaCl 22,0 г/л, MgCl<sub>2</sub> 9,7 г/л, CaCl<sub>2</sub> 1,0 г/л, KCl 0,7 г/л, NaHCO<sub>3</sub> 0,2 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,02 г/л)

Рассчитанные пределы обнаружения оказались сравнимы (а для некоторых металлов, например, для меди, на порядок ниже) с представленными в литературе при определении исследованных металлов методами ИСП-АЭС и ПААС после экстракционного концентрирования ионными жидкостями или после экстракции в точке помутнения (приложение 3).

Для проверки правильности разработанной методики провели анализ сертифицированных стандартных образцов поверхностных (SPS-SW2) и сточных (SPS-WW1) вод. Результаты определения металлов (табл. 15) в стандартных образцах методом МП-АЭС после концентрирования в ДФВС ТНАВ – вода хорошо согласуются с сертифицированными значениями. Исключением является заниженный результат определения содержания свинца в образце сточной воды SPS-WW1, что может быть связано с высоким содержанием железа в образце сточной воды, превышающим предельное соотношение, установленное для мешающего влияния (табл. 12). Взаимное наложение линий элементов привело к занижению результата определения свинца.

Образец		Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
SPS-SW2	Сертифицированное значение, мкг/л	2,5	10	100	50	25	100
(поверхностные воды)	Найдено, мкг/л ( <i>n</i> = 3, <i>P</i> = 0,95)	2,6±0,1	11±2	97±4	50±2	23±2	99±5
SPS-WW1	Сертифицированное значение, мкг/л	20	60	400	1000	100	600
(сточные воды)	Найдено, мкг/л ( <i>n</i> = 3, <i>P</i> = 0,95)	21±2	56±14	391±10	960±47	75 ±3	592±10

Таблица 15. Определение металлов методом МП-АЭС в сертифицированных образцах после концентрирования в ДФВС ТНАВ – вода

Разработанная методика также была применена для определения металлов в реальных образцах природной и морской воды. Результаты определения представлены в табл. 16. Концентрации Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в образцах модельной морской и колодезной воды были ниже пределов определения. В природной морской воде концентрации Co(II), Pb(II) и Zn(II) составили 15,3 мкг/л, 64 мкг/л и 299 мкг/л, соответственно. Правильность предложенной методики подтверждена методом «введенонайдено» на примере образцов с различным составом матрицы (табл.16). Таким образом, предложенная методика позволяет проводить определение Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn в природных водах или в образцах с высоким солевым содержанием с высокой точностью.

	D	Cd		Co		Cu		Ni		Pb		Zn	
Образец	введено, мкг/л	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)
Колодезная	25	24,9±0,2	100	23,7±1,3	95	24,1±1,1	96	24,9±0,3	100	24,0±1,4	96	26,4±0,7	105
вода	50	49,3±0,8	99	49,0±1,1	98	49±2	98	49,6±0,4	99	48,3±1,8	97	49,9±1,5	100
Модель	20	20,3±0,5	101	20,1±0,3	100	20,4±0,6	102	19,5±0,8	98	22±2	110	20,4±1,0	102
морской	50	$50,6\pm0,8$	101	51±2	102	51±4	102	50±2	100	53±4	107	50±2	100
воды	100	$100,3{\pm}0,7$	100	$101,2{\pm}1,4$	101	101,9±1,9	102	101,1±1,2	101	98±7	98	97±3	97
	0	$< C_{min}^{**}$	-	15,3±1,1	-	$< C_{min}^{**}$	-	$< C_{min}^{**}$	-	64±2	-	299±12	-
морская вола	25	24,9±0,2	100	40,6±1,2	101	$24,5\pm0,5$	98	23,8±1,2	95	90,5±1,2	105	321±13	88
води	50	49,5±0,6	99	66,7±1,5	103	$49,0{\pm}1,1$	98	48,9±1,4	98	113±2	98	346±13	94

Таблица 16. Определение металлов методом МП-АЭС в реальных образцах после концентрирования в ДФВС ТНАВ – вода

\* - n = 3, P = 0.95

\*\* - концентрация ниже предела определения

В настоящей работе ДФВС ТНАВ – вода впервые применена для экстракционного концентрирования ионов тяжелых металлов. Это первое применение жидкость-жидкостной экстракции для предварительного концентрирования ионов металлов перед их определением методом МП-АЭС. Определение кадмия, меди, кобальта, никеля, цинка и свинца методом МП-АЭС проведено непосредственно в экстракте после разбавления его смесью этанола с соляной кислотой (без реэкстракции), т.е. в присутствии органической матрицы. Экстракция ионов металлов в ДФВС позволила понизить пределы обнаружения за счет концентрирования, а также за счет устранения негативного влияния солевого фона. Стоит подчеркнуть, что предложенная методика концентрирования может применяться в сочетании и с другими методами атомной спектроскопии, например, с ИСП-АЭС и ЭТААС.

Однако, высокая вязкость экстракта не позволяет вводить его в плазму непосредственно без разбавления. При этом в качестве разбавителя необходимо использовать, хоть и в малых количествах, органический растворитель – этанол. Следовательно, желательно создать такую экстракционную систему, экстракт, который обладал бы низкой вязкостью или при определенных условиях был растворим в воде.

#### 6.2. Двухфазная система BztCl – (NH4)2SO4 – вода

Хлорид бензетония (BztCl) хорошо растворим в воде (растворимость – 40 г/л), однако в присутствии высаливателя способен образовывать ДФВС. Такие двухфазные системы в литературе не описаны и для экстракции не применялись, однако известны примеры получения ионных жидкостей на основе BztCl [227; 228].

Отделяющаяся от воды фаза, обогащенная BztCl, является водорастворимой в отсутствие высаливателя. После отделения от водной фазы экстракт растворяется в воде в соотношении 1 : 1, что делает экстракционную систему перспективной для сочетания с методами атомно-эмиссионной спектроскопии ИСП-АЭС и МП-АЭС.

#### 6.2.1. Экстракция в двухфазной системе BztCl – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода

Для образования ДФВС применяли различные неорганические высаливатели: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, однако отделение второй фазы наблюдалось только в случае добавления сульфата аммония. В ДФВС BztCl – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода верхняя фаза является BztCl- обогащенной, а нижняя BztCl-обедненной. Было исследовано влияние содержания BztCl на объем образующейся верхней фазы при фиксированной концентрации высаливателя (рис. 34).



Рис. 34. Зависимость объема образующейся верхней фазы от концентрации BztCl в 4,0 мл ДФВС BztCl – (NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода (*с*<sub>сульф. ам.</sub> = 27% масс)

Изменение объема образующейся верхней фазы с увеличением концентрации BztCl происходит почти линейно, при концентрации BztCl в исходном растворе меньше 0,75% образование второй фазы не наблюдалось. Для дальнейшей работы использовали

концентрацию BztCl равную 1,5 мас. %, при которой происходит образование 80 мкл верхней фазы, что позволяет одновременно получить достаточно низкое соотношение объемов верхней и нижней фазы, что желательно для целей концентрирования, и в то же время обеспечивает необходимую емкость по комплексообразующему реагенту и его комплексам с ионами металлов.

Как и в случае с ТНАВ, исследовали зависимость извлечения ионов металлов в присутствии ПАР от pH в диапазоне от 3,0 до 9,2 (рис. 35). Создание более высоких значений pH было затруднено из-за высокой концентрации сульфата аммония, создающего кислую реакцию раствора. Кобальт и никель извлекались количественно во всем исследованном диапазоне pH, медь – при pH > 5,6, цинк и свинец – при pH > 7,3. Добиться количественного извлечения для кадмия удалось лишь при pH 9,2.



Рис. 35. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС Вzt – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> моль/л) от pH (V<sub>нижи</sub>:V<sub>верх</sub>=50:1, *с*<sub>сульф. ам.</sub> = 27% масс.)

В отличие от ДФВС ТНАВ – вода, где наблюдалась количественная экстракция ионов кадмия(II) и свинца(II) даже из в кислых растворов, предположительно, благодаря образованию и экстракции бромидных комплексов, в случае системы с BztCl ни кадмий, ни свинец не извлекались количественно при pH < 7. Можно предположить, что извлечению хлоридных комплексов этих ионов металлов мешает низкая концентрация хлорид-ионов и высокая концентрация сульфат-иона в растворе. Для дальнейших экспериментов был выбран pH = 9,2.



Рис. 36. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 4,0 мл ДФВС Вzt – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> моль/л) от объема верхней фазы (pH = 9,2, *c*<sub>сульф.</sub> <sub>ам.</sub> = 27% масс)

Было исследовано влияние объема образующейся BztCl-обогащенной фазы на экстракцию металлов в выбранных условиях. Как можно видеть на рис. 36, экстракция остается количественной вплоть до уменьшения объема верхней фазы до 30 мкл, однако при столь малом объеме экстракта не достигалось полное извлечение ПАР, из-за чего нижняя фаза оставалась частично окрашенной. ДФВС на основе BztCl пригодна для количественной экстракции ионов металлов, однако из-за высокой вязкости экстракта концентрирование ионов металлов в этой системе сложно сочетать с атомно-эмиссионными методами определения. Вязкость BztCl-обогащенной фазы близка к вязкости гелей. Воспроизводимо отбирать экстракт с помощью дозатора или пипетки затруднительно, поэтому сочетание с атомно-эмиссионными методами определения.

#### 6.3 Двухфазная система ТВАВ – (NH4)2SO4 – вода

ДФВС на основе бромида тетрабутиламмония уже применялась для селективного отделения  $Cd^{2+}$  от  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  Fe<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup> без введения комплексообразующих реагентов с последующим определением методом ЭТААС [175; 176]. Однако, для группового концентрирования ионов металлов в присутствии комплексообразующего реагента такие системы ранее не исследовались. Несмотря на то, что для образования ДФВС на основе ТВАВ требуется введение высаливающего агента, а для образования ДФВС на основе ТНАВ высаливатель не нужен, основным фазообразующим компонентом обеих систем помимо воды является соль четвертичного аммония, следовательно, можно ожидать схожие экстракционные свойства для двух систем. Наряду с быстротой разделения фаз, низкой вязкостью экстракта и его растворимостью в воде одним из главных преимуществ экстракции в ДФВС на основе ТВАВ является широкий диапазон концентраций фазообразующих компонентов, в котором происходит образование двухфазной системы [229]. Это позволяет варьировать соотношения концентраций компонентов и объемы образующихся фаз ДФВС таким образом, чтобы проводить концентрирование из большого объема анализируемой пробы в малый объем экстракта и, соответственно, достигать высоких коэффициентов концентрирования.

### <u>6.3.1 Физико-химические свойства системы ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода</u>

Двухфазная водная система TBAB –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода образуется вследствие высаливающего эффекта, достигаемого при определенных соотношениях TBAB и  $(NH_4)_2SO_4$ . Разделения фаз также можно достичь добавлением и других солей, например,  $Na_2CO_3$  или NaCl [214]. В качестве высаливающего реагента в настоящей работе использовали  $(NH_4)_2SO_4$ , поскольку в этом случае разделение фаз наблюдалось в более широком диапазоне концентраций TBAB и высаливателя. Было показано, что образование ДФВС достигается при содержании  $(NH_4)_2SO_4$  не ниже 27,3 мас. % и концентрации TBAB 55 ммоль/л (рис. 37).



Рис. 37. Зависимость объема образующейся верхней фазы от концентрации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $V_{Hum}$  = 45,0 мл,  $c_{TBAB}$  = 55 ммоль/л)

Для создания ДФВС, обеспечивающей концентрирование аналитов в малом объеме экстракта, варьировали соотношение объемов водной и органической фаз, изменяя концентрации фазообразующих компонентов – ТВАВ и сульфата аммония. Увеличить соотношение объемов нижней и верхней фаз можно путем уменьшения количества ТВАВ в системе. Так, при уменьшении концентрации ТВАВ от 132 ммоль/л до 33 ммоль/л объем образующейся органической фазы уменьшался от 1200 мкл до 300 мкл при постоянном объеме 45,0 мл исходной водной фазы и при постоянной концентрации сульфата аммония 30,5 мас. %.

Для достижения высоких коэффициентов концентрирования аналитов далее работали с ДФВС, образующейся при концентрации ТВАВ в исходном растворе 33 ммоль/л и массовом содержании (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равном 30,5%. Соотношение объемов нижней (45 мл) и верхней, ТВАВ-обогащенной, фаз (0,3 мл) составило 150:1, соответственно. Это существенно выше по сравнению с соотношением объемов нижней и верхней фаз в экстракционных условиях, предложенных в работе Акама для ДФВС на основе ТВАВ [175], где объемы нижней и верхней фаз составляли 4,1 и 1,5 мл, соответственно. Это позволило в дальнейшем использовать ДФВС на основе ТВАВ для целей концентрирования.

Плотности верхней и нижней фазы составили 1,09 и 1,18 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Содержание воды в ТВАВ-обогащенной фазе высокое – 38,4 мас. % или  $\chi = 92$ %, хотя несколько ниже по сравнению с данными Акама в схожей системе (45,0% масс.). Скорее всего, расхождение обусловлено разницей в количестве высаливается, используемого для достижения разделения фаз. В исследованной нами системе используется большее количество (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30,5 мас. % против 18 мас. % у Акама), который также частично переходит в верхнюю фазу, вследствие чего уменьшается массовая доля воды. Содержание воды практически не изменяется при изменении pH в диапазоне от 3 до 8.

Вязкость ТВАВ-обогащенной фазы близка к вязкости воды, значение коэффициента вязкости фазы составило 1,55 мПа·с, что ниже, чем для большинства ДФВС на основе полимеров и ионных жидкостей [230; 231]. Для множества экстракционных систем, в том числе на основе солей четвертичного аммония, высокая вязкость экстракта не позволяет вводить его напрямую без разбавления в плазму горелки для последующего определения металлов методами ПААС, ИСП-АЭС и МП-АЭС [40; 232; 233]. Низкая вязкость ТВАВ-обогащенной фазы потенциально позволяет вводить экстракт в плазму ИСП-АЭС-спектрометра даже без разбавления водой или водными растворами кислот.

Однако, наиболее используемый способ введения микропроб в измерительные системы в случае ПААС, ИСП-МС или ИСП-АЭС заключается в распылении обогащенной органической фазы перед измерением. К сожалению, объем экстракта в нашем случае недостаточен для проведения стадии распыления. При проведении количественного определения методом ИСП-АЭС для обычного пневматического распыления требуется нескольких миллилитров раствора образца, поэтому обычно требуется предварительное разбавление экстракта. Для сохранения высоких коэффициентов концентрирования, достигаемых благодаря современным вариантам микроэкстракции, разработаны специальные системы введения проб малого объема [234]. Тем не менее, это, как правило, усложняет процедуру измерения, приводит к снижению воспроизводимости и, что немаловажно, увеличивает стоимость анализа. Растворимость экстракта ТВАВ-обогащенной фазы в воде в отсутствие высаливателя может значительно упростить процедуру подготовки концентрата перед вводом в ИСП-спектрометр.

#### <u>6.3.2. Экстракция ионов металлов в системе ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода</u>

В ходе работы была изучена экстракция ионов тяжелых металлов (Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода. Экстракцию проводили из растворов, содержащих 200 мкг/л каждого иона металла. Для расчета степени извлечения металлов определяли остаточную концентрацию ионов металлов в нижней, водной, фазе методом ИСП-АЭС.

Было изучено влияние pH на экстракцию металлов в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> моль/л) в диапазоне значений pH от 3 до 8 (рис. 38). Создание более высоких значений pH



было затруднено большим количеством растворенного (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеющего кислую реакцию.

Рис. 38. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 45,0 мл ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup> моль/л) от рН (*c*<sub>сульф. ам.</sub> = 30,5 мас. %, *с*<sub>ТВАВ</sub> = 0,033 моль/л)

Как можно видеть, в области низких значений рН = 3 - 4, количественно извлекаются кадмий, кобальт и медь. В то время как для цинка и никеля количественного извлечения удается достигнуть только при более высоких рН, 5 – 8. При заданной концентрации ПАР не удалось достичь количественной экстракции только для свинца(II), степень извлечения не превышала 65%. В то же время, известно, что свинец(II) экстрагируется в системе ТВАВ - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - вода количественно из кислых растворов (pH = 2 - 4) в отсутствие комплексообразующих реагентов [175]. Однако концентрации компонентов, образующих ДФВС, предложенные Акама, отличаются от используемых в настоящей работе. При введении в систему большого количества ТВАВ (более, чем в 2 раза, по сравнению с настоящей работой) отделяется сравнительно больший объем органической фазы, 1,5 мл у Акама и 0,3 мл в условиях, предложенных в настоящей работе. К тому же, наличие высокой концентрации растворенного в водной фазе Вг, способствовало образованию комплекса PbBr4<sup>2-</sup>, связывающегося с TBA<sup>+</sup> в органической фазе. Применительно к настоящим условиям, по-видимому, образование и экстракция бромидных комплексов затруднена в присутствии конкурирующего комплексообразующего реагента ПАР, а также более низкого содержания бромида. Для дальнейшей работы было выбрано значение рН 7,5.

Количественного извлечения свинца удалось достичь при увеличении концентрации ПАР в исходной пробе. При pH = 7,5 и концентрации ПАР 5·10<sup>-3</sup> моль/л и выше ионы всех металлов извлекаются количественно (рис. 39). Для дальнейшего исследования экстракции была выбрана концентрация ПАР 5·10<sup>-3</sup> моль/л.



Рис. 39. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 45,0 мл ДФВС ТВАВ - (NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода от концентрации ПАР (*с*<sub>сульф. ам.</sub> = 30,5 мас.%, *с*<sub>ТВАВ</sub> = 0,033 моль/л, pH = 7,5)

Было изучено влияние времени контакта фаз на эффективность экстракции, которое в данном случае определялось как время, прошедшее с момента добавления к пробе, содержащей металлы, ПАР, сульфата аммония и ТВАВ до начала фильтрования пробы через нетканый полипропилен (рис. 40). Для большинства металлов достаточно 5-ти минут, чтобы было достигнуто количественное извлечение. В случае цинка максимальная эффективность экстракции достигалась за 15 минут.



Рис. 40. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 45 мл ДФВС ТВАВ – (NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода в присутствии ПАР от времени контакта фаз (*с<sub>сульф. ам.</sub>* = 30,5 мас.%, *с<sub>твАВ</sub>* = 0,033 моль/л, pH = 7,5, *с<sub>ПАР</sub>* = 5·10<sup>-3</sup> моль/л)

В целях миниатюризации системы было изучено влияние объема образующейся ТВАВ-обогащенной фазы на эффективность экстракции (рис. 41). Коэффициент концентрирования рассчитывался как отношение объемов нижней и верхней фаз и варьировался в диапазоне от 25 до 150. Изменения соотношения фаз достигалось за счет уменьшения концентрации ТВАВ в диапазоне от 132 до 33 ммоль/л в исходном растворе при фиксированном объеме нижней фазы, равном 45,0 мл, при этом концентрации ПАР и сульфата аммония оставались неизменными. Как можно видеть, уменьшение объема экстракта даже в 4 раза не ведет к потере эффективности экстракции. Для работы были выбраны условия, при которых образуется 300 мкл верхней фазы. Добиться образования еще меньшего объема экстракта возможно, однако в таком случае не удавалось достичь полного извлечения ПАР, по-видимому, из-за превышения максимальной емкости экстракта по комплексообразующему реагенту.



Рис. 41. Зависимость степени извлечения ионов металлов (200 мкг/л) в 45 мл ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода в присутствии ПАР от соотношения объемов верхней и нижней фаз (*c*<sub>сульф. ам.</sub> = 30,5 мас.%, *с*<sub>ТВАВ</sub> = 0,033 моль/л, pH = 7,5, *с*<sub>ПАР</sub> = 5·10<sup>-3</sup> моль/л)

Высокие соотношения объемов водной и органической фаз позволяют получать высокие коэффициенты концентрирования. Однако, в таком случае возникает проблема отбора малого объема экстракта от водной фазы для дальнейшего анализа. Нам удалось разрешить данную проблему с помощью фильтрования пробы через воронку, плотно заполненную нетканым полипропиленом (рис. 42).



Рис. 42. Схема экстракции ионов металлов в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода с применением нетканого полипропилена с последующим определением методом ИСП-АЭС

Благодаря своим олеофильным и гидрофобным свойствам нетканый полипропилен может применяться для разделения ТВАВ-обогащенной и водной фаз и, соответственно, для сбора экстракта. Волокнистая природа и высокая пористость, обусловленная наличием

пустот между волокнами материала, делают его подходящим для использования в качестве фильтрующего слоя; существенно, что материал свободно пропускает воду, не требуется приложения давления или вакуумирования.

Разделения фаз добивались фильтрованием через воронку, горлышко которой плотно набивали нетканым полипропиленом. Для набивки использовали полоски полипропилена фиксированного размера (15 х 40 х 0,3 мм, массой 246±1 мг), одинакового во всех экспериментах. Такие размеры обеспечивают полное удерживание экстракта и в то же время свободное прохождение водной фазы через нетканый полипропилен. Фильтровали сразу после встряхивания образца, то есть без центрифугирования. При пропускании образца через воронку ТВАВ-обогащенная фаза полностью оставалась на нетканом полипропилене, поэтому стадия центрифугирования становилась необязательной. Это не только упрощает процедуру анализа, но и позволяет избежать потери экстракта вследствие прилипания к стенкам пробирки при центрифугировании).

Концентрат, полученный после экстракции металлов в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода, растворяется в воде (естественно, не содержащей высаливателя), поэтому после разделения фаз его легко смыть с удерживающего полиропиленового коллектора 3 мл 0,3 М азотной кислоты. Выбор элюента обусловлен тем, что точно такая среда обычно используется для консервирования проб воды перед последующим ИСП-АЭС анализом. Полученный раствор вводили непосредственно в прибор ИСП-АЭС для дальнейших измерений.

Необходимо отметить, что для дальнейшей работы была выбрана более низкая концентрация ПАР – 1·10<sup>-3</sup> моль/л, не обеспечивающая количественного извлечения свинца. Работать с более высокой концентрацией комплексообразующего реагента оказалось затруднительно. Это обусловлено низкой растворимостью реагента в исходном растворе пробы в присутствии большого количества высаливателя. Кроме того, после концентрирования ионов металлов в виде комплексов с ПАР концентрация реагента в верхней фазе, обогащенной ТВАВ, увеличивается примерно в 20 раз. Полное растворение экстракта в растворе азотной кислоты, используемой в качестве элюента, затруднительно из-за низкой растворимости ПАР в кислых растворах.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены микрофотографии поверхностей трех образцов: 1) чистого нетканого полипропилена; 2) нетканого полипропилена с удержанной обогащенной ТВАВ фазой ДФВС; 3) нетканого полипропилена с удержанной обогащенной ТВАВ фазой и извлеченным в нее ПАР (рис 43).



#### Рис. 43. Микрофотографии СЭМ нетканого полипропилена; А – чистый нетканый полипропилен; В – нетканый полипропилен с ТВАВ-обогащенной фазой; С – нетканый полипропилен с ТВАВ-обогащенной фазой + ПАР

Как можно видеть, относительно гидрофобная обогащенная фаза TBAB собирается в пустотах между волокнами, распределяясь не равномерно, а предпочтительно образуя большие скопления. Можно предположить, что сродство этой фазы «к самой себе» выше, чем к волокнам коллектора.

По результатам локального анализа элементного состава методом энергодисперсионной спектрометрии установлено, что при введении ПАР в ДФВС бромидион практически полностью переходит в обедненную ТВАВ фазу. Массовое содержание брома падает с 11,9% (образец В) до 1,7% (образец С). Параллельно происходит рост содержания азота (с 5 до 10 мас. %), свидетельствующий о переходе ПАР в концентрат, а также серы (с 1,3 до 6,3 мас. %), что указывает на перенос сульфат-иона.

# <u>6.3.2. Определение металлов методом ИСП-АЭС после экстракции в ДФВС ТВАВ –</u>

#### <u>(NH4)2SO4 – вода</u>

В ходе работы были получены некоторые метрологические характеристики (пределы обнаружения, диапазон линейности, воспроизводимость) ИСП-АЭС определения металлов после экстракции в системе ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода (табл. 17).

Характеристика	Cd(II)	Co(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Диапазон линейности, мкг/л	0,5 – 160,0	0,5 – 160,0	1,0-160,0	0,5 – 160,0	1,0-160,0	1,0 – 160,0
Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>	0,9998	0,9986	0,9997	0,9991	0,9988	0,9992
<i>С<sub>тіп</sub>, МКГ/Л</i>	0,012	0,02	0,17	0,11	0,2	0,4
Сходимость <sup>*</sup> , <i>s</i> <sub>r</sub>	0,007	0,006	0,013	0,007	0,008	0,05
Воспроизводимость*, sr	0,02	0,02	0,014	0,02	0,02	0,05

Таблица 17. Метрологические характеристики определения металлов методом ИСП-АЭС после экстракционного концентрирования в системе ТВАВ – (NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода

\* - сходимость и воспроизводимость определяли для модельных образцов при концентрации каждого металла 50 мкг/л в один и разные дни, соответственно (n = 3)

Исходный объем пробы составлял 45,0 мл, а конечный объем разбавленного экстракта 3,3 мл. Для построения градуировочных зависимостей проводили экстракцию в системе TBAB – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода, используя стандартные растворы с известной концентрацией металлов, после отделения и сбора экстракта проводили определение металлов методом ИСП-АЭС. Пределы обнаружения рассчитывали как отношение трех стандартных отклонений для 20-ти измерений холостых растворов к наклону градуировочной зависимости.

Диапазоны линейности градуировочных зависимостей для исследуемых металлов находились в интервале 0,5 – 160,0 мкг/л, коэффициенты регрессии градуировочных зависимостей в диапазоне от 0,9998 до 0,9986. Сходимость и воспроизводимость определяли как относительное стандартное отклонение для трех параллельных измерений после концентрирования из раствора с концентрацией металлов по 50 мкг/л, проведенные в один день и разные, соответственно. Полученные пределы обнаружения после концентрирования в системе TBAB – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода и определения методом ИСП-АЭС (табл. 17) оказались ниже, чем пределы обнаружения, представленные в литературе для

ИСП-АЭС определения элементов после жидкость-жидкостной экстракции (приложение 2). Как можно видеть, применение экстракционного концентрирования в системе TBAB – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода позволяет значительно снизить пределы обнаружения изученных металлов при определении методом ИСП-АЭС и определять металлы на крайне низком уровне. Более того, можно ожидать улучшение аналитических характеристик определения металлов в пробах с высоким солевым составом или со сложной матрицей в виду того, что в предложенной системе экстракция осуществляется уже из раствора с высокой концентрацией высаливателя.

Для проверки правильности и воспроизводимости предложенную методику применили для анализа сертифицированных материалов двух видов: поверхностных (SPS-SW2) и сточных вод (SPS-WW1) (табл. 18). Полученные результаты определения хорошо коррелируют с заявленными значениями содержания металлов в сертифицированных образцах.

Образец		Cd	Со	Cu	Ni	Pb	Zn
SPS-SW2	Сертифицированное значение, мкг/л	2,50±0,02	10,00±0,05	100±1	50,0±0,3	25,0±0,1	100±2
воды)	Найдено, мкг/л ( <i>n</i> = 3, <i>P</i> = 0,95)	2,7±0,2	9,3±1,0	100,0±0,4	49,0±1,0	24,5±0,5	104±4
SPS-WW1	Сертифицированное значение, мкг/л	20,0±0,1	60,0±0,3	400±2	1000±5	100,0±0,5	600±6
(сточные воды)	Найдено, мкг/л ( <i>n</i> = 3, <i>P</i> = 0,95)	22±2	60,0±1,3	403±5	965±41	99,5 ±1,4	618±19

Таблица 18. Определение металлов методом ИСП-АЭС в сертифицированных образцах после концентрирования в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода

Разработанная методика также применена для определения металлов в двух реальных образцах родниковой и колодезной воды. Концентрации Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) в образце колодезной воды и концентрации Cd (II) и Co (II) в родниковой были ниже пределов определения. Правильность и воспроизводимость предложенной методики подтверждена методом «введено-найдено». Результаты определения металлов представлены в табл. 19.

	D=	Cd		Со		Cu		Ni		Pb		Zn	
Образец	мкг/л	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено *, мкг/л	R (%)	Найдено	R (%)	) Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	R (%)	Найдено <sup>*</sup> , мкг/л	, R (%)
D	0	$< c_{min}^{**}$	-	$< c_{min}^{**}$	-	11,5±0,6	-	3,5±0,7	-	33,8±1,4	-	124±4	-
Родниковая	20	20,4±0,4	102	$20,6{\pm}0,8$	103	31,6±0,4	101	24,2±1,4	104	54,8±1,6	105	145±6	105
вода	50	52±2	104	50,3±1,1	101	62,3±1,4	102	55±2	103	86±4	104	$180\pm7$	112
10	0	$< c_{min}^{**}$	-	$< c_{min}^{**}$	-	$< c_{min}^{**}$	-	$< c_{min}^{**}$	-	13,6±0,2	-	2,2±1,0	-
колодезная	25	20,3±0,3	101	$20,6{\pm}0,8$	103	20,5±1,0	103	21,3±1,7	106	33,0±0,6	97	23±2	104
вода	50	49,5±0,9	99	49,7±0,3	99	50,1±0,1	100	51±2	102	65±3	102	54±4	103

Таблица 19. Определение металлов методом ИСП-АЭС в реальных образцах после концентрирования в ДФВС ТВАВ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – вода

\* - n = 3, P = 0.95

\*\* - концентрация ниже предела определения

Таким образом, впервые реализовано сочетание концентрирования ионов металлов в присутствии неселективного комплексообразующего реагента в двухфазной системе на основе ТВАВ с их последующим многоэлементным определением методом ИСП-АЭС. Также впервые продемонстрировано применение нетканого полипропилена для разделения фаз и сбора относительно малого объема экстракта в ДФВС при концентрировании металлов, обеспечивающее высокие коэффициенты концентрирования. Высокая эффективность экстракции и концентрирования позволили получить весьма низкие итоговые пределы обнаружения тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) методом ИСП-АЭС.

Точность предложенной методики подтверждена определением металлов в сертифицированных и реальных образцах различных вод. Предложенная методика универсальна и может быть применена в сочетании с другими спектрометрическими методами (МП-АЭС, ЭТААС и ПААС). Дешевизна, доступность и простота предложенной экстракционной системы позволяет использовать предложенную методику и для рутинного анализа на тяжелые металлы природных, сточных, водопроводных вод, и для случаев, когда прямое определение затруднено, например, для проб с высоким солевым содержанием.

## выводы

- 1. Гидрофобно-гидрофильные ионные жидкости с комплексообразующими анионами N-лауроилсаркозинат TOALS, салицилат тетраоктиламмония, И триоктилметиламмония, TOMAS, экстрагируют ионы Cd(II), Co(II), Pb(II), Zn(II) из водных растворов. Извлечение Pb(II) и Zn(II) в TOALS в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов из нейтральных и слабощелочных растворов — В присутствии 4-(2-пиридилазо)резорцина количественное. достигается количественная экстракция Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) в TOALS при pH>6,5 и Cd(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) в ТОМАЅ при рH > 8,0.
- 2. Показана возможность получения экстракционных систем *in situ*: на основе TOALS из N-лауроилсаркозината натрия и бромида тетраоктиламмония, на основе диоктилсульфосукцинатов тетрагексиламмония (THADOSS) и тетрабутиламмония (TBADOSS) из диоктилсульфосукцината натрия и бромида соответствующего тетраалкиламмония. В оптимальных условиях ионы Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) экстрагируются в присутствии ПАР в образующуюся *in situ* THADOSS за 1 мин количественно.
- 3. Двухфазная система жидкость-жидкость, образующаяся при смешении твердого бромида тетрагексиламмония, THAB, с водой (без высаливателя) применена для экстракции ионов металлов. Ионы Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) количественно экстрагируются в присутствии ПАР при pH > 5,5; время достижения экстракционного равновесия не превышает 5 мин.
- 4. Сочетание экстракционного концентрирования металлов в системе ТНАВ-вода с определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) позволяет снизить пределы обнаружения металлов в морских водах или других объектах с высоким солевым содержанием в 60-500 раз. Пределы обнаружения ионов металлов методом МП-АЭС после экстракции составили: 1 мкг/л для Cd(II), 5 мкг/л для Co(II), 0,1 мкг/л для Cu(II), 1 мкг/л для Ni(II), 4 мкг/л для Pb (II) и 3 мкг/л для Zn(II).

- 5. Исследованы условия разделения фаз В двухфазной системе бромид тетрабутиламмония (ТВАВ) – высаливатель ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – вода и исследована экстракция ионов металлов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) из водных растворов. Ионы металлов количественно экстрагируются с ПАР при pH>5, время достижения экстракционного равновесия не превышает 15 мин. Предложен способ отделения и сбора малого объема экстракта, заключающийся в фильтровании пробы через пористый коллектор, пропускающий воду, но задерживающий экстракт. В качестве материала использован волокнистый нетканый полипропилен. Концентрат количественно элюируется с коллектора азотной кислотой.
- 6. Реализовано сочетание экстракционного концентрирования металлов в системе ТВАВ– (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–вода/ПАР с определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, отличающееся низкими пределами обнаружения. Пределы обнаружения ионов металлов после экстракционного концентрирования и определения составили 12 нг/л для Cd(II), 20 нг/л для Co(II), 170 нг/л для Cu(II), 110 нг/л для Ni(II), 200 нг/л для Pb (II) и 400 нг/л для Zn(II).

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Элементы	Матрица	Образец	$C_{min}, MKГ/Л$	<i>С</i> <sub><i>H</i></sub> , МКГ/Л	Ссылка
0	пределение исс	ледованных эле	ментов в водн	ых растворах	
Cd			26,1	79,9	
Cu		Неорганические	25,9	89,9	[225]
Pb	$3,2 \text{ M HNO}_3$	удобрение	28,9	46,6	[235]
Zn			10,4	29,6	
Cd			415	1382	
Со			202	673	
Cu		Ŧ	256	852	[026]
Ni	4,5 M HNO <sub>3</sub>	1 кани	118	393	[236]
Pb			88	293	
Zn			705	2348	
		Природная			
Cd		вода, почва,	12	-	
Cu	5% HNO <sub>3</sub>	морские	7,3	-	[027]
Ni		донные	35	-	[237]
Pb		отложения,	53	-	
		золотая руда			
Cd			9,6	-	
Cu		Модельные	1,3	-	[220]
Pb	$3M HNO_3$	растворы	4,2	-	[238]
Zn		<b>* *</b>	5,0	-	
Cu		V C	0,3	-	[220]
Zn	IM HNO <sub>3</sub>	Хлео	3,0	-	[239]
0		Животные	2.2	7.4	
Cu	0,5 M HNO <sub>3</sub>	корма и	2,2	7,4	[240]
Zn		удобрения	2,3	7,6	
		Кофе, зеленый			
Со		чай,	20	60	
Cu	Разбавление	энергетический	6	20	[010]
Ni	1%-ной HNO <sub>3</sub>	напиток, пиво,	7	20	[219]
Zn	-	виски и белый	400	1000	
		ром			
Cd	2 M HNO <sub>3</sub> ,	•	90,0	181,0	
Cu	борная	Γ	5,0	11,0	
Ni	кислота,	1 еологические	2,0	4,0	[241]
Pb	плавиковая	ооразцы	113,0	226,0	
Zn	кислота		39,0	39,0	
	Определен	ие элементов в ор	оганических ма	трицах	
NE	90% п-пропанол	Former	20	70	
IN1 Dh	1% HNO <sub>3</sub> ,	Бензиновое	20	/0	[206]
ro	Triton X-100	топливо	40	150	
	10%				
Ni	этанольное	Этанольное	20	70	[204]
Pb	топливо,	топливо	60	200	[200]
	1% HNO <sub>3</sub>				
NT:	Сырая нефть,	Crung 1	0.0 -/		[221]
1N1	о-ксилол	сырая нефть	9,017КГ	-	[221]

## Приложение 1. Пределы обнаружения и определения тяжелых металлов методом МП-АЭС в водных и органических растворах без применения концентрирования

Ион	Длина	с <sub>тіп</sub> (лит.) [220; 242]	$c_{min}^{*}$	$\mathcal{C}_{H}$	Введено**	Извлечение	Sr
металла	волны (нм)	(мкг/л)	(мкг/л)	(мкг/л)	(мкг/л)	(%)	(%)
Cd	228,802	1,4 (деиониз. вода)	29	96	50	165±20	12
C.	345,351	-	20	68	100	113±8	7
Co	340,512	20 (1%HNO <sub>3</sub> )	-	-	-	-	-
C	324,754	6 (1%HNO <sub>3</sub> )	2,6	9	100	86±5	6
Cu	327,395	0,6 (деиониз. вода)	4,4	15	100	116±5	4
	205.092		10	33	100	90±9	9
	305,082	-	3.3	11	100	105±6	5
Ni	352,454	1,3 (деиониз. вода)					
	341,476	7 (1%HNO <sub>3</sub> )	-	-	-	-	_
DI	283,305	-	540	1750	-	-	-
Pb	405,781	4,4 (деиониз. вода)	11	36	50	120±14	10
Zn	213,857	2,8 (деиониз. вода) 400 (1%HNO <sub>3</sub> )	182	605	500	80±6	7

Приложение 2. Пределы обнаружения и определения тяжелых металлов методом МП-АЭС в модельном растворе морской воды без применения концентрирования

\* - состав модельного раствора морской воды представлен в табл. 5;

\*\* - добавка элемента вводилась в образец модельного раствора морской воды (n = 3, P = 0,95)

Элемент	Экстракционная методика/ экстракционные растворитель*	Комплексообразующий реагент**	Метод определения***	Стіп, МКГ/Л	Образец	Ссылка
Cd	CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 LLE/C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> ImPF <sub>6</sub> DLLME/C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> ImPF <sub>6</sub> ABS/THAB	ТАN DPTH Дитизон 8-гидроксихинолин PAR O,о-диэтилдитионфосфат DEDTC PAR	FAAS FAAS FAAS ICP-OES ICP-OES FAAS FAAS MP-AES	0.01 1.0 0.3 0.6 1.1 0.07 0.03 1.3	Морская, водопроводная речная воды; Морская, водопроводная воды, пищевые продукты; Водопроводная, речная, морская воды; Растворы с высоким солевым содержанием (5- 50%) Питьевая, минеральная, озерная воды; Растворы с высоким солевым содержанием (20%); Природная, сточная воды, модельные растворы морской воды;	[243] [244] [245] [246] [247] [200] [248] Наст. работа
Co	CPE/Triton X-114 CPE/PONPE 7.5 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 DLLME/ C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> ImPF <sub>6</sub> ABS/THAB	ТАN 1-нитрозо-2нафтол 1-фенилтиосемикарбазид 8-гидроксихинолин РАN РАR	FAAS FAAS FAAS ICP-OES FAAS MP-AES	0.2 1.1 1.0 0.7 0.1 4.9	Морская, водопроводная речная воды; Морская, водопроводная речная воды; Водпороводная, родниковая, морская воды; Растворы с высоким солевым содержанием (5- 50%); Растворы с высоким солевым содержанием (20%); Природная, сточная воды, модельные растворы морской воды;	[249] [250] [251] [246] [252] Наст. работа
Cu	CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 DLLME-SFO/1-undecanol DLLME-SFO/1-undeacnol ABS/THAB	TAN DEDTC 1-фенилтиосемикарбазид DEDTC PAR VAC TTA PAR	FAAS FAAS ICP-OES ICP-OES FAAS ICP-OES MP-AES	0.3 0.5 0.7 1.0 1.2 0.9 0.2 0.06	Морская, водопроводная речная воды; Модельные растворы морской воды; Морская, водопроводная воды, пищевые продукты; Растворы с высоким солевым содержанием (5- 50%); Питьевая, минеральная, озерная воды; Морская, водопроводная речная воды; Минеральная, водопроводная, морская воды; Природная, сточная воды, модельные растворы морской воды Natural, waste, artificial sea waters	[249] [253] [251] [246] [254] [255] Наст. работа
Ni	CPE/Triton X-114 CPE/PONPE 7.5 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 DLLME/ C4C <sub>1</sub> ImPF <sub>6</sub> DLLME/Chloroform ABS/THAB	ТАN 1-нитрозо-2нафтол Дитизон 8-гидроксихинолин РАR РАN DEDTC PAR	FAAS FAAS FAAS ICP-OES ICP-OES FI-FAAS ICP-OES MP-AES	0.4 1.2 1.2 0.07 6.3 12.5 0.4 1.2	Морская, водопроводная речная воды; Морская, водопроводная воды, пищевые продукты; Водопроводная, речная, сточная, морская воды; Растворы с высоким солевым содержанием (5- 50%);	[249] [250] [245] [246] [247] [256] [257] Наст. работа

# Приложение 3. Пределы обнаружения Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn методами ИСП-АЭС, ПААС и МП–АЭС после концентрирования в нетрадиционных экстракционных системах

Pb	CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 DLLME/ C6C1ImPF6 ABS/THAB	ТАN 1-фенилтиосемикарбазид 8-гидроксихинолин DEDTC PAR	FAAS FAAS ICP-OES FAAS MP-AES	1.1 3.4 0.7 0.6 4.2	Минеральные, озерные воды; Водопроводные, грунтовые, речные, морские воды; Морская, водопроводная речная воды; Природная, сточная воды, модельные растворы морской воды; Природная, сточная воды, модельные растворы морской воды; Морская, водопроводная, родниковая воды, пищевые продукты; Растворы с высоким солевым содержанием (5- 50%); Растворы с высоким солевым содержанием (20%); Природная, сточная вода, модельный раствор морской воды;	[243] [251] [246] [248] Наст. работа
Zn	CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 CPE/Triton X-114 DLLME/Chloroform ABS/THAB	TAN 8-гидроксихинолин PAR DEDTC PAR	FAAS ICP-OES ICP-OES ICP-OES MP-AES	0.1 0.6 1.0 0.6 3.2	Морская, водопроводная воды, пищевые продукты; Растворы с высоким солевым содержанием (5- 50%); Минеральная, озерная воды; Морская, водопроводная речная воды; Природная, сточная воды, модельные растворы морской воды;	[243] [246] [247] [257] Наст. работа

\*СРЕ – экстракция в точке помутнения; DLLME – дисперсионная жидкость-жидкостная экстракция; LLE – жидкость-жидкостная экстракция; DLLME-

SFO – дисперсионная жидкость-жидкость-жидкость уктракция, основанная на затвердевании плавающей органической капли \*\* TAN – 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол; DPTH – 1,5-бис(ди-2-пиридилметилен) тиокарбоногидразид; PAR – 4-(2-пиридилазо)резорцина; DEDTC – диэтилдитиокарбамат; VAC – п-о-ванилидин-2-амион-п-крезол ; TTA – 1-(2-теноил)-3,3,3-трифлуороацетон; PAN – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол

\*\*\*ПААС – пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия; ИП-ПААС – атомно-абсорбционная спектроскопия с инжекцией потока; ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; МП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Walden P.* Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. // Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg). 1914. V. 1800.
- Katritzky A.R., R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A.E. Visser, R.D. Rogers. Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program. // J. Chem. Inf. Model.. 2005. V. 45. № 2. P. 533-534.
- 3. Плетнев И.В., С.В. Смирнова, Н.В. Шведене. Новые направления применения ионных жидкостей в аналитической химии. 1. Жидкостная экстракция. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 7. С. 483-526.
- 4. *Marcus Y*. The properties of solvents. // Wiley Chichester. 1998.
- 5. *Plechkova N.V., K.R. Seddon.* Applications of ionic liquids in the chemical industry. // Chem. Soc. Rev.. 2008. V. 37. № 1. P. 123-150.
- 6. *Thuy Pham T.P., C.-W. Cho, Y.-S. Yun.* Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. : Emerging Contaminants in water: Occurrence, fate, removal and assessment in the water cycle (from wastewater to drinking water) // Water Res. 2010. V. 44. № 2. P. 352-372.
- 7. J. Couling D., R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, E. J. Maginn. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure– property relationship modeling. // Green Chem. 2006. V. 8. № 1. P. 82-90.
- 8. BASF Global Mining Solutions. Aliquat R 336. // BASF. 2013.
- Mikkola J.-P., P. Virtanen, R. Sjöholm. Aliquat 336®—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids. // Green Chem. 2006. V. 8. № 3. P. 250-255.
- 10. *Smirnova S.V., T.O. Samarina, I.V. Pletnev.* Novel ionic liquids for liquid–liquid extraction. // Analytical Applications Of Ionic Liquids. 2016. P. 139.
- 11. *Matsumoto M., A. Panigrahi, Y. Murakami, K. Kondo.* Effect of Ammonium- and Phosphonium-Based Ionic Liquids on the Separation of Lactic Acid by Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs). // Membranes. 2011. V. 1. № 2. P. 98-108.
- 12. Zhou Z.-B., H. Matsumoto, K. Tatsumi. Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate. // Chem.: Eur. J. 2004. V. 10. № 24. P. 6581-6591.
- 13. Kulkarni P.S., L.C. Branco, J.G. Crespo, M.C. Nunes, A. Raymundo, C.A.M. Afonso. Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. // Chem.: Eur. J. 2007. V. 13. № 30. P. 8478-8488.
- Stojanovic A., D. Kogelnig, L. Fischer, S. Hann, M. Galanski, M. Groessl, R. Krachler, B.K. Keppler. Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction\*. //Aust. J. Chem. 2010. V. 63. № 3. P. 511-524.
- 15. *Rout A., K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao.* Ionic liquid extractants in molecular diluents: Extraction behavior of europium (III) in quarternary ammonium-based ionic liquids. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 95. P. 26-31.

- 16. Sun X., Y. Ji, Y. Liu, J. Chen, D. Li. An engineering-purpose preparation strategy for ammonium-type ionic liquid with high purity. // AIChE J. 2010. V. 56. № 4. P. 989-996.
- Castillo J., M.T. Coll, A. Fortuny, P. Navarro Donoso, R. Sepúlveda, A.M. Sastre. Cu(II) extraction using quaternary ammonium and quaternary phosphonium based ionic liquid. // Hydrometallurgy. 2014. V. 141. P. 89-96.
- Wilfred C.D., G.D. Nair, A.K. Ziyada. Synthesis and characterisations of Aliquat 336<sup>®</sup> and cetylpyridinium ionic liquids incorporated with sulfonate-based anions. // AIP Conf. Proc. 2012. – V. 1482. – P. 214-218.
- 19. *Kogelnig D., A. Stojanovic, M. Galanski, M. Groessl, F. Jirsa, R. Krachler, B.K. Keppler.* Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 17. P. 2782-2785.
- 20. Biswas S., V.H. Rupawate, S.B. Roy, M. Sahu. Task-specific ionic liquid tetraalkylammonium hydrogen phthalate as an extractant for U(VI) extraction from aqueous media. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. V. 300. № 2. P. 853-858.
- Parmentier D., S. J. Metz, M. C. Kroon. Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids : promising extractants for metal salts. // Green Chem.. 2013. V. 15. № 1. P. 205-209.
- 22. *Egorov V.M., S.V. Smirnova, I.V. Pletnev.* Highly efficient extraction of phenols and aromatic amines into novel ionic liquids incorporating quaternary ammonium cation. // Sep. Purif. Technol. 2008. V. 63. № 3. P. 710-715.
- 23. Nishi N., T. Kawakami, F. Shigematsu, M. Yamamoto, T. Kakiuchi. 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. 349-355.
- 24. *Tsukatani T., H. Katano, H. Tatsumi, M. Deguchi, N. Hirayama*. Halogen-Free Water-Immiscible Ionic Liquids Based on Tetraoctylammonium Cation and Dodecylsulfate and Dodecylbenzenesulfonate Anions, and Their Application as Chelate Extraction Solvent. // Anal. Sci. 2006. V. 22. № 2. P. 199-200.
- 25. Shvedene N.V., S.A. Krasnov, M.Yu. Nemilova, A.V. Grigor'eva, K.M. Sotnezova, I.V. *Pletnev*. Ionic liquids with an anion of N-lauroyl sarcosinate in membranes of ion-selective electrode. // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 10. P. 834-841.
- 26. *Parmentier D., T. Vander Hoogerstraete, S.J. Metz, K. Binnemans, M.C. Kroon.* Selective Extraction of Metals from Chloride Solutions with the Tetraoctylphosphonium Oleate Ionic Liquid. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 18. P. 5149-5158.
- 27. Sowmiah S., V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. // Molecules. 2009. V. 14. № 9. P. 3780-3813.
- 28. Seddon K.R., A. Stark, M.-J. Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 12. P. 2275-2287.
- 29. *Kilaru P., G.A. Baker, P. Scovazzo.* Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations. // J. Chem. Eng. D. 2007. V. 52. № 6. P. 2306-2314.
- Tsunashima K., M. Sugiya. Physical and Electrochemical Properties of Room Temperature Ionic Liquids Based on Quaternary Phosphonium Cations. // Electrochemistry. 2007. V. 75. № 9. P. 734-736.

- Fraser K.J., D.R. MacFarlane. Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview. //Aust. J. Chem. 2009. V. 62. № 4. P. 309-321.
- 32. *Hallett J.P., T. Welton.* Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508-3576.
- 33. *Neves C.M.S.S.*, *P.J. Carvalho*, *M.G. Freire*, *J.A.P. Coutinho*. Thermophysical properties of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids. // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. № 6. P. 948-957.
- 34. *Marták J., Š. Schlosser*. Liquid-liquid equilibria of butyric acid for solvents containing a phosphonium ionic liquid. // Chem. Pap. 2008. V. 62. № 1. P. 42–50.
- 35. *Smirnova S.V., T.O. Samarina, I.V. Pletnev.* Hydrophobic–hydrophilic ionic liquids for the extraction and determination of metal ions with water-soluble reagents. // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 22. P. 9629-9635.
- 36. *Depuydt D., L. Liu, C. Glorieux, W. Dehaen, K. Binnemans.* Homogeneous liquid–liquid extraction of metal ions with non-fluorinated bis(2-ethylhexyl)phosphate ionic liquids having a lower critical solution temperature in combination with water. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 75. P. 14183-14186.
- 37. *Góral M., D.G. Shaw, A. Mączyński, B. Wiśniewska-Gocłowska*. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 91. Phenols with Water. Part 1. C6 and C7 Phenols with Water and Heavy Water. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2011. V. 40. № 3. P. 033102.
- 38. *Chomczynski P., N. Sacchi.* The single-step method of RNA isolation by acid guanidinium thiocyanate–phenol–chloroform extraction: twenty-something years on. // Nat. Protoc. 2006. V. 1. № 2. P. 581.
- 39. *Domańska U., I. Bąkała, J. Pernak.* Phase Equilibria of an Ammonium Ionic Liquid with Organic Solvents and Water. // J. Chem. Eng. D. 2007. V. 52. № 1. P. 309-314.
- 40. *Smirnova S.V., T.O. Samarina, D.V. Ilin, I.V. Pletnev.* 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. 6323-6331.
- 41. Shvedene N.V., S.V. Borovskaya, V.V. Sviridov, E.R. Ismailova, I.V. Pletnev. Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes. // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 381. № 2. P. 427-430.
- 42. Freire M.G., P.J. Carvalho, R.L. Gardas, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho. Mutual Solubilities of Water and the [Cnmim][Tf2N] Hydrophobic Ionic Liquids. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 6. P. 1604-1610.
- 43. *Moyer B.A.* Ion Exchange and Solvent Extraction // CRC Press., 1997. 424 p.
- 44. *Popov I.V., A.L. Tchougréeff.* Applying group functions to description of ionic liquids. // Comput. Theor. Chem. 2017. V. 1116. P. 141-150.
- 45. Blahušiak M., Š. Schlosser, J. Marták. Extraction of butyric acid with a solvent containing ammonium ionic liquid. // Sep. Purif. Technol. 2013. V. 119. P. 102-111.
- 46. *Regel-Rosocka M.* Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants. // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 66. № 1. P. 19-24.
- 47. *Fábrega F. de M., M.B. Mansur.* Liquid–liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336. // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. № 3. P. 83-90.

- 48. *El-Wakil A.M., A.B. Farag, A.Kh. Ez-Eldin.* Liquid-liquid extraction of iron(III), cobalt(II), nickel(II) and cadmium(II) from aqueous halide media with aliquat 336. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1982. V. 311. № 5. P. 522-522.
- 49. *Nayl A.A.* Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. № 1. P. 223-230.
- Ríos A.P. de los, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. // J. Chem. Eng. D. 2010. V. 55. № 2. P. 605-608.
- Shimojo K., M. Goto. Solvent Extraction and Stripping of Silver Ions in Room-Temperature Ionic Liquids Containing Calixarenes. // Anal. Chem. 2004. V. 76. № 17. P. 5039-5044.
- 52. *Wei G.-T., Z. Yang, C.-J. Chen.* Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 488. № 2. P. 183-192.
- 53. *Domańska U., A. Rękawek.* Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids. // J. Solution Chem. 2009. V. 38. № 6. P. 739-751.
- 54. Kidani K., N. Hirayama, H. Imura. Extraction Behavior of Divalent Metal Cations in Ionic Liquid Chelate Extraction Systems Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imides and Thenoyltrifluoroacetone. // Anal. Sci. 2008. V. 24. № 10. P. 1251-1254.
- 55. Lee S. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. // Chem. Commun. 2006. № 10. P. 1049-1063.
- 56. *Fischer L.* Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. // Water Res.. 2011. V. 45. № 15. P. 4601-4614.
- 57. *Egorov V.M., D.I. Djigailo, D.S. Momotenko, D.V. Chernyshov, I.I. Torocheshnikova, S.V. Smirnova, I.V. Pletnev.* Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. // Talanta. 2010. V. 80. № 3. P. 1177-1182.
- 58. *Ismaiel A.A., M.K. Aroua, R. Yusoff.* Cadmium (II)-selective electrode based on palm shell activated carbon modified with task-specific ionic liquid: kinetics and analytical applications. // Int. J. Environ. 2014. V. 11. № 4. P. 1115-1126.
- 59. Sun X., Y. Ji, L. Zhang, J. Chen, D. Li. Separation of cobalt and nickel using inner synergistic extraction from bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE). // J. Hazard. Mater. 2010. V. 182. № 1. P. 447-452.
- 60. *Sun X., Y. Ji, F. Hu, B. He, J. Chen, D. Li.* The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction. // Talanta. 2010. V. 81. № 4. P. 1877-1883.
- 61. *Sun X., H. Luo, S. Dai.* Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids. // Talanta. 2012. V. 90. P. 132-137.
- 62. Sun X., H. Luo, S. Dai. Mechanistic investigation of solvent extraction based on anionfunctionalized ionic liquids for selective separation of rare-earth ions. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 23. P. 8270-8275.
- 63. Sun X., Y. Ji, L. Guo, J. Chen, D. Li. A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides. // Sep. Purif. Technol. 2011. V. 81. № 1. P. 25-30.
- 64. *Larsson K., K. Binnemans.* Selective extraction of metals using ionic liquids for nickel metal hydride battery recycling. // Green Chem. 2014. V. 16. № 10. P. 4595-4603.

- 65. *Turanov A., V. Karandashev, A. Yarkevich, V. Khvostikov.* Extraction of Rare Earth Elements from Hydrochloric Acid Solutions with Carbamoylmethylphosphine Oxides in the Presence of Quaternary Ammonium Dinonylnaphthalenesulfonates. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 822-827.
- 66. *Turanov A., V. Karandashev, V. Baulin, E. Kirillov, S. Kirillov, V. Rychkov, A.Y. Tsivadze*. Extraction of rare earth elements with 2-[2'-(methoxydiphenylphosphoryl) phenyldiazenyl]-4-tert-butylphenol in the presence of 1-butyl-3-methylimidazolium and trioctylmethylammonium picrates. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1479-1482.
- 67. *Kokosa J. M., Przyjazny A., Jeannot M.* Solvent Microextraction. // John Wiley & Sons, 2009. 340 p.
- 68. *Крылов В.А., А.В. Крылов, П.В. Мосягин, Ю.О. Маткивская.* Жидкофазное Микроэкстракционное Концентрирование Примесей. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341-360.
- 69. *Liu J.*, *Y. Chi, G. Jiang, C. Tai, J. Peng, J.-T. Hu.* Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1026. № 1. P. 143-147.
- 70. *Pena-Pereira F., I. Lavilla, C. Bendicho, L. Vidal, A. Canals.* Speciation of mercury by ionic liquid-based single-drop microextraction combined with high-performance liquid chromatography-photodiode array detection. // Talanta. 2009. V. 78. № 2. P. 537-541.
- 71. *Manzoori J.L., M. Amjadi, J. Abulhassani*. Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry. // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 644. № 1. P. 48-52.
- 72. *Wen X., Q. Deng, J. Wang, S. Yang, X. Zhao.* A new coupling of ionic liquid based-single drop microextraction with tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. // Spectrochim. Acta A. 2013. V. 105. P. 320-325.
- 73. *Tao Y., J.-F. Liu, X.-L. Hu, H.-C. Li, T. Wang, G.-B. Jiang.* Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 35. P. 6259-6266.
- 74. *Chen H., J. Han, Y. Wang, Y. Hu, L. Ni, Y. Liu, W. Kang, Y. Liu.* Hollow fiber liquid-phase microextraction of cadmium(II) using an ionic liquid as the extractant. // Microchim. Acta. 2014. V. 181. № 11. P. 1455-1461.
- 75. Zeng C., Y. Hu, J. Luo. Ionic liquid-based hollow fiber supported liquid membrane extraction combined with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium. // Microchim. Acta. 2012. V. 177. № 1. P. 53-58.
- 76. *Abulhassani J., J.L. Manzoori, M. Amjadi.* Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 176. № 1. P. 481-486.
- 77. Rezaee M., Y. Assadi, M.-R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1116. № 1. P. 1-9.
- Baghdadi M., F. Shemirani. Cold-induced aggregation microextraction: A novel sample preparation technique based on ionic liquids. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 613. № 1. P. 56-63.

- 79. *Berton P., R. G. Wuilloud.* An online ionic liquid -based microextraction system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for cobalt determination in environmental samples and pharmaceutical formulations. // Anal. Methods. 2011. V. 3. № 3. P. 664-672.
- 80. *Berton P., R.G. Wuilloud.* Highly selective ionic liquid-based microextraction method for sensitive trace cobalt determination in environmental and biological samples. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 662. № 2. P. 155-162.
- 81. *Yousefi S.R., F. Shemirani.* Development of a robust ionic liquid-based dispersive liquidliquid microextraction against high concentration of salt for preconcentration of trace metals in saline aqueous samples: Application to the determination of Pb and Cd. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 669. P. 25-31.
- 82. *Escudero L.B., E.M. Martinis, R.A. Olsina, R.G. Wuilloud.* Arsenic speciation analysis in mono-varietal wines by on-line ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction. // Food Chem. 2013. V. 138. № 1. P. 484-490.
- 83. *Mallah M.H., F. Shemirani, M.G. Maragheh.* Ionic Liquids for Simultaneous Preconcentration of Some Lanthanoids Using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Technique in Uranium Dioxide Powder. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 6. P. 1947-1951.
- 84. *Martinis E.M., L.B. Escudero, P. Berton, R.P. Monasterio, M.F. Filippini, R.G. Wuilloud.* Determination of inorganic selenium species in water and garlic samples with on-line ionic liquid dispersive microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2011. V. 85. № 4. P. 2182-2188.
- 85. *Ranjbar L., Y. Yamini, A. Saleh, S. Seidi, M. Faraji.* Ionic liquid based dispersive liquidliquid 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. P. 119-127.
- 86. *Li Z., F. Chen, X. Wang, C. Wang.* Ionic liquids dispersive liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatographic determination of irbesartan and valsartan in human urine. // Biomed. Chromatogr. 2013. V. 27. № 2. P. 254-258.
- 87. *Pena M.T., M.C. Casais, M.C. Mejuto, R. Cela.* Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 36. P. 6356-6364.
- 88. *Zhou C., S. Tong, Y. Chang, Q. Jia, W. Zhou.* Ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction with back-extraction coupled with capillary electrophoresis to determine phenolic compounds. // Electrophoresis. 2012. V. 33. № 8. P. 1331-1338.
- 89. Zhou Q., H. Bai, G. Xie, J. Xiao. Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1188. № 2. P. 148-153.
- 90. *Bai H., Q. Zhou, G. Xie, J. Xiao.* Temperature-controlled ionic liquid–liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2010. V. 80. № 5. P. 1638-1642.
- 91. *Hou D., Y. Guan, X. Di.* Temperature-Induced Ionic Liquids Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Tetracycline Antibiotics in Environmental Water Samples Assisted by Complexation. // Chromatographia. 2011. V. 73. № 11. P. 1057-1064.
- 92. Zeeb M., M. Sadeghi. Modified ionic liquid cold-induced aggregation dispersive liquidliquid microextraction followed by atomic absorption spectrometry for trace determination of zinc in water and food samples. // Microchim. Acta. 2011. V. 175. № 1. P. 159.

- 93. Absalan G., M. Akhond, L. Sheikhian, D.M. Goltz. Temperature-controlled ionic liquidbased dispersive liquid-phase microextraction, preconcentration and quantification of nano-amounts of silver ion by using disulfiram as complexing agent. // Anal. Methods. 2011. V. 3. № 10. P. 2354-2359.
- 94. Sadeghi S., A. Zeraatkar Moghaddam. Preconcentration and speciation of trace amounts of chromium in saline samples using temperature-controlled microextraction based on ionic liquid as extraction solvent and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2012. V. 99. P. 758-766.
- 95. *Li S., S. Cai, W. Hu, H. Chen, H. Liu.* Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples. // Spectrochim. Acta B. 2009. V. 64. № 7. P. 666-671.
- 96. Molaakbari E., A. Mostafavi, D. Afzali. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid– liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 185. № 2. P. 647-652.
- Khan S., T.G. Kazi, M. Soylak. Rapid ionic liquid-based ultrasound assisted dual magnetic microextraction to preconcentrate and separate cadmium-4-(2-thiazolylazo)-resorcinol complex from environmental and biological samples. // Spectrochim. Acta A. 2014. V. 123. P. 194-199.
- 98. Stanisz E., J. Werner, H. Matusiewicz. Mercury species determination by task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with cold vapour generation atomic absorption spectrometry. // Microchem. J. 2013. V. 110. P. 28-35.
- 99. Кубракова И.В., Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин, И.В. Плетнев, О.Б. Моходоева, В.А. Морозова, К.С. Хачатрян. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева. // Мет. и об. хим. анал. 2006. Т. 1. № 1. С. 27-34.
- 100. Xu X., R. Su, X. Zhao, Z. Liu, D. Li, X. Li, H. Zhang, Z. Wang. Determination of formaldehyde in beverages using microwave-assisted derivatization and ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography. // Talanta. 2011. V. 85. № 5. P. 2632-2638.
- 101. Shah F., E. Yilmaz, T.G. Kazi, H.I. Afridi, M. Soylak. Vortex-assisted liquid–liquid microextraction coupled to flame atomic absorption spectrometry for lead determination: ionic liquid based microextraction using Triton X-100 as dispersant. // Anal. Methods. 2012. V. 4. № 12. P. 4091-4095.
- 102. *Chamsaz M., A. Atarodi, M. Eftekhari, S. Asadpour, M. Adibi*. Vortex-assisted ionic liquid microextraction coupled to flame atomic absorption spectrometry for determination of trace levels of cadmium in real samples. // J. Advanced Research. 2013. V. 4. № 1. P. 35-41.
- 103. *Chamsaz M., M. Eftekhari, A. Atarodi, S. Asadpour, M. Ariani*. Preconcentration procedure using vortex agitator system for determination of trace levels of cadmium by flame atomic absorption spectrometry. // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 9. P. 1630-1635.
- 104. *Baghdadi M., F. Shemirani.* In situ solvent formation microextraction based on ionic liquids: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species in saline solutions. // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 634. P. 186-191.
- 105. Li S., H. Gao, J. Zhang, Y. Li, B. Peng, Z. Zhou. Determination of insecticides in water using in situ halide exchange reaction-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid

microextraction followed by high-performance liquid chromatography. // Journal of Separation Science. 2011. V. 34. № 22. P. 3178-3185.

- 106. Yu C., S.B. Zhang, J.H. Zhang, S.Q. Li, W.F. Zhou, H.X. Gao, R.H. Lu. An in situ Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method for the Detection of Pyrethroids by LC-UV in Environmental Water Samples. // J. Braz. Chem. Soc. 2013. V. 24. P. 1034-1040.
- 107. Ye C.-L., Q.-X. Zhou, X.-M. Wang. Headspace liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for the preconcentration of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace levels in water samples. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 572. № 2. P. 165-171.
- 108. López-García I., Y. Vicente-Martínez, M. Hernández-Córdoba. Determination of very low amounts of chromium(III) and (VI) using dispersive liquid–liquid microextraction by in situ formation of an ionic liquid followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. V. 27. № 5. P. 874-880.
- 109. *Rivas R.E., I. López-García, M. Hernández-Córdoba*. Determination of traces of lead and cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. // Microchim. Acta. 2009. V. 166. № 3-4. P. 355-361.
- 110. *Stanisz E., A. Zgoła-Grześkowiak.* In situ metathesis ionic liquid formation dispersive liquid–liquid microextraction for copper determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2013. V. 115. P. 178-183.
- 111. *Stanisz E., A. Zgoła-Grześkowiak, H. Matusiewicz*. Generation of volatile copper species after in situ ionic liquid formation dispersive liquid–liquid microextraction prior to atomic absorption spectrometric detection. // Talanta. 2014. V. 129. P. 254-262.
- 112. *Vaezzadeh M., F. Shemirani, B. Majidi.* Microextraction technique based on ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples. // Food Chem. Toxicol. 2010. V. 48. № 6. P. 1455-1460.
- Vaezzadeh M., F. Shemirani, B. Majidi. Determination of silver in real samples using homogeneous liquid-liquid microextraction based on ionic liquid. // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 1. P. 28-34.
- 114. *Tarhan F.T., M. Antep, M. Merdivan.* Vortex assisted in situ ionic liquid dispersive liquid– liquid microextraction for preconcentration of uranyl ion in water samples before spectrophotometric detection. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. V. 320. № 1. P. 1-7.
- 115. Zeeb M., M.R. Ganjali, P. Norouzi, M.R. Kalaee. Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry. // Food Chem. Toxicol. 2011. V. 49. P. 1086-1091.
- 116. *Mahpishanian S., F. Shemirani.* Preconcentration procedure using in situ solvent formation microextraction in the presence of ionic liquid for cadmium determination in saline samples by flame atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2010. V. 82. P. 471-476.
- 117. Zarei Z., F. Shemirani. Determination of Nickel in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectroscopy after Preconcentration and Microextraction Based Ionic Liquids Using Full Factorial and Central Composite Design. // J. Food Sci. 2012. V. 77. P. 1242-1248.
- 118. Sadeghi S., A.Z. Moghaddam. Task-specific ionic liquid based in situ dispersive liquid– liquid microextraction for the sequential extraction and determination of chromium species: optimization by experimental design. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 74. P. 60621-60629.

- 119. *Khiat M., I. Pacheco-Fernández, V. Pino, T. Benabdallah, J.H. Ayala, A.M. Afonso.* A guanidinium ionic liquid-based surfactant as an adequate solvent to separate and preconcentrate cadmium and copper in water using in situ dispersive liquid–liquid microextraction. // Anal. Methods. 2018. V. 10. № 13. P. 1529-1537.
- 120. Зварова Т.И., В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли-водныйраствор полиэтиленгликоля. // Докл. АН ссер. 1983. Т. 273. С. 107-110.
- 121. Шкинев В. М. Водорастворимые полимеры в методах разделения и концентрирования веществ. // Автореф. дисс. докт. хим. наук. Москва. 2013.
- 122. Зварова Т.И., В. Матоушова, З. Адамцова, В.М. Шкинев. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей. // Высокомол. соед. 1989. Т. 31. № 10. С. 2131-2135.
- 123. Freire M.G., A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. Aqueous biphasic systems. № 14. P. 4966-4995.
- 124. Zaslavsky B.Y. Aqueous Two-Phase Partitioning // CRC Press. 1994.
- Oppermann S., F. Stein, U. Kragl. Ionic liquids for two-phase systems and their application for purification, extraction and biocatalysis. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 89. № 3. P. 493-499.
- 126. Albertsson P.A. Partition of cell particles and macromolecules. // Wiley. 1960.
- 127. Zvarova T.I., V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Ya. Spivakov, Yu.A. Zolotov. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. // Microchim. Acta. 1984. V. 84. № 5. P. 449-458.
- 128. Zvarova T.I., V.M. Shkinev, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov. Liquid extraction in the systems aqueous salt solution-aqueous polyethylene glycol solution. // Dokl. AN. USSR. 1983. V. 273. № 1. P. 107-110.
- 129. *Rogers R.D., A.H. Bond, C.B. Bauer*. Metal Ion Separations in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems. // Sep. Sci. Technol. 1993. V. 28. № 5. P. 1091-1126.
- 130. Rogers R.D., A.H. Bond, C.B. Bauer, J. Zhang, S.T. Griffin. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. : 9th International Conference On Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems // J. Chromatogr. B. 1996. V. 680. № 1. P. 221-229.
- 131. *Нифантьева Т.И., В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов.* Экстракция металлов в двухфазных водных системах полимер–полимер–соль–вода. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 4. С. 879-881.
- 132. Zaslavsky B.Y., N. Gulaeva, S. Djafarov, E. Masimov, L. Miheeva. Phase separation in aqueous poly (ethylene glycol)-(NH4) 2SO4 systems and some physicochemical properties of the phases. // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 137. № 1. P. 147-156.
- 133. Shibukawa M., N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol-sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 427. No 2. P. 293-300.
- 134. *Rogers R.D., J. Zhang, A.H. Bond, C.B. Bauer, M.L. Jezl, D.M. Roden.* Selective and Quantitative Partitioning of Pertechnetate in Polyethylene-Glycol Based Aqueous Biphasic Systems. // Solvent Extr. Ion Exch., 1995. V. 13. № 4. P. 665-688.
- 135. Zhang T. Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems. // Hydrometallurgy. 2001. V. 62. № 1. P. 41-46.
- 136. Chakraborty A., K. Sen. L-Proline Based Aqueous Biphasic System: Design and Application To Isolate the Alkaline Earths. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 4. P. 1288-1294.
- 137. Deng F.Z., Y. Shi, L. Jiang, D.L. Yu. Study on the extraction and color reaction of Cobalt(II) and Copper(II) by PEG 2000 Na2SO4-XO system. // Asian J. Chem. 1998. V. 10. № 3. P. 549-556.
- 138. *Tsar'kov D.S., E.S. Ryndina, M.A. Proskurnin, V.M. Shkinev.* Extraction-thermal lens quantification of cobalt with Nitroso-R-Salt in two-phase aqueous systems with water-soluble polymer polyethylene glycol. // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. № 2. P. 166-170.
- 139. Saikia P.M., R.K. Dutta. Acid-base equilibria of sulfonephthalein dyes in aqueous polymer-surfactant media. // J. Surfactants Deterg. 2006. V. 9. № 1. P. 39-45.
- 140. Zvarova T., V. Shkinev, G. Vorobeva, B. Spivakov, Y. Zolotov. Extraction of Metal-Complexes with Water-Soluble Reagents in 2-Phase Aqueous Polyethyleneglycol-Salt-Water-Organic Reagent Systems. // J. Anal. Chem. 1988. V. 43. № 1. P. 29-37.
- 141. Зварова Т.И., В.М. Шкинев, Г.А. Воробьева, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль-соль-вода-органический реагент. // Журн. анал. химии. 1988. Т. 43. № 1. С. 37-45.
- 142. *Xie K., K. Huang, L. Yang, P. Yu, H. Liu.* Three-liquid-phase extraction: A new approach for simultaneous enrichment and separation of Cr (III) and Cr (VI). // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 22. P. 12767-12773.
- 143. Zvarova T.I., V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov. Extraction of metal complexes with water-soluble reagents in two-phase aqueous systems of polyethylene glycol-salt-water-organic reagent. // J. Anal. Chem. 1988. V. 43. № 1. P. 37-45.
- 144. *Zalipsky S.* Functionalized poly (ethylene glycols) for preparation of biologically relevant conjugates. // Bioconjugate Chem. 1995. V. 6. № 2. P. 150-165.
- 145. *Li J., W.J. Kao.* Synthesis of Polyethylene Glycol (PEG) Derivatives and PEGylated– Peptide Biopolymer Conjugates. // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 4. P. 1055-1067.
- 146. Rosa P., A. Azevedo, I. Ferreira, J. De Vries, R. Korporaal, H. Verhoef, T. Visser, M. Aires-Barros. Affinity partitioning of human antibodies in aqueous two-phase systems. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1162. № 1. P. 103-113.
- 147. Silva N.R. da, L.A. Ferreira, P.P. Madeira, J.A. Teixeira, V.N. Uversky, B.Y. Zaslavsky. Effect of sodium chloride on solute–solvent interactions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulfate two-phase systems. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1425. P. 51-61.
- 148. *Gutowski K.E., G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers.* Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 22. P. 6632-6633.

- 149. Cláudio A.F.M., M.G. Freire, C.S. Freire, A.J. Silvestre, J.A. Coutinho. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 75. № 1. P. 39-47.
- 150. *Docherty K.M., J. Charles F. Kulpa*. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. // Green Chem. 2005. V. 7. № 4. P. 185-189.
- 151. Ranke J., A. Müller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Störmann, B. Jastorff. Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity. // Ecotox. Environ. Safe. 2007. V. 67. № 3. P. 430-438.
- 152. Pereira J.F., F. Vicente, V.C. Santos-Ebinuma, J.M. Araújo, A. Pessoa, M.G. Freire, J.A. Coutinho. Extraction of tetracycline from fermentation broth using aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and cholinium-based salts. // Process Biochem. 2013. V. 48. № 4. P. 716-722.
- 153. *Passos H., M.P. Trindade, T.S. Vaz, L.P. da Costa, M.G. Freire, J.A. Coutinho*. The impact of self-aggregation on the extraction of biomolecules in ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. // Sep. Purif. Technol. 2013. V. 108. P. 174-180.
- 154. Domínguez-Pérez M., L.I. Tomé, M.G. Freire, I.M. Marrucho, O. Cabeza, J.A. Coutinho. (Extraction of biomolecules using) aqueous biphasic systems formed by ionic liquids and aminoacids. // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 72. № 1. P. 85-91.
- 155. *Zhang J., Y. Zhang, Y. Chen, S. Zhang.* Mutual coexistence curve measurement of aqueous biphasic systems composed of [bmim][BF4] and glycine, L-serine, and L-proline, respectively. // J. Chem. Eng. D. 2007. V. 52. № 6. P. 2488-2490.
- 156. *Wu B.*, *Y. Zhang, H. Wang.* Phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid+ saccharides+ water. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 20. P. 6426-6429.
- 157. *Wu C., J. Wang, Y. Pei, H. Wang, Z. Li.* Salting-out effect of ionic liquids on poly (propylene glycol)(PPG): formation of PPG+ ionic liquid aqueous two-phase systems. // J. Chem. Eng. D. 2010. V. 55. № 11. P. 5004-5008.
- 158. Zafarani-Moattar M.T., S. Hamzehzadeh, S. Nasiri. A new aqueous biphasic system containing polypropylene glycol and a water-miscible ionic liquid. // Biotechnol. Progr.. 2012. V. 28. № 1. P. 146-156.
- 159. Cao Q., L. Quan, C. He, N. Li, K. Li, F. Liu. Partition of horseradish peroxidase with maintained activity in aqueous biphasic system based on ionic liquid. // Talanta. 2008. V. 77. № 1. P. 160-165.
- 160. *Cláudio A.F.M., A.M. Ferreira, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A. Coutinho.* Critical assessment of the formation of ionic-liquid-based aqueous two-phase systems in acidic media. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 38. P. 11145-11153.
- 161. *Deng Y., J. Chen, D. Zhang.* Phase diagram data for several salt+ salt aqueous biphasic systems at 298.15 K. // J. Chem. Eng. D. 2007. V. 52. № 4. P. 1332-1335.
- 162. Li Z., Y. Pei, L. Liu, J. Wang. (Liquid+ liquid) equilibria for (acetate-based ionic liquids+ inorganic salts) aqueous two-phase systems. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. № 7. P. 932-937.
- 163. Lu Y., W. Lu, W. Wang, Q. Guo, Y. Yang. Thermodynamic studies of partitioning behavior of cytochrome c in ionic liquid-based aqueous two-phase system. // Talanta. 2011. V. 85. № 3. P. 1621-1626.
- 164. Ventura S.P.M., R.L.F. de Barros, J.M. de P. Barbosa, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho. Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems. // Green Chem. 2012. V. 14. № 3. P. 734-740.

- 165. Pei Y., J. Wang, L. Liu, K. Wu, Y. Zhao. Liquid– liquid equilibria of aqueous biphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts. // J. Chem. Eng. D. 2007. V. 52. № 5. P. 2026-2031.
- 166. *Freire M.G., C.L. Louros, L.P.N. Rebelo, J.A. Coutinho.* Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid+ carbohydrates and their applications. // Green Chem. 2011. V. 13. № 6. P. 1536-1545.
- 167. *Bridges N.J., R.D. Rogers.* Can Kosmotropic Salt/Chaotropic Ionic Liquid (Salt/Salt Aqueous Biphasic Systems) be Used to Remove Pertechnetate From Complex Salt Waste? // Sep. Sci. Technol. 2008. V. 43. № 5. P. 1083-1090.
- 168. Ghosh K., M. Maiti, S. Lahiri, V. Afzal Hussain. Ionic liquid-salt based aqueous biphasic system for separation of 109Cd from silver target. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. V. 302. № 2. P. 925-930.
- 169. *Depuydt D., W. Dehaen, K. Binnemans.* Solvent Extraction of Scandium(III) by an Aqueous Biphasic System with a Nonfluorinated Functionalized Ionic Liquid. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 36. P. 8988-8996.
- 170. *Ghosh K., S. Lahiri, K. Sarkar, N. Naskar, D. Choudhury*. Ionic liquid-salt based aqueous biphasic system for rapid separation of no-carrier-added 203Pb from proton irradiated natTl2CO3 target. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 310. № 3. P. 1311-1316.
- 171. Леснов А.Е., О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.В. Чепкасова. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода хлорид аммония синтамид-5. // Журн. физ. хим. 2008. Т. 82. № 6. С. 1180-1182.
- 172. *Кудряшова О.С., С.А. Денисова, А.Е. Леснов, М.А. Попова.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода неорганический высаливатель аликловые эфиры полиэтиленгликоля. // Журн. физ. хим. 2008. Т. 82. № 4. С. 786-788.
- 173. Nakai T., Y. Murakami, Y. Sasaki, I. Fujiwara, S. Tagashira. Ion-pair formation of a copper (II)-ammine complex with an anionic surfactant and the recovery of copper (II) from ammonia medium by the surfactant-gel extraction method. // Anal. Sci. 2004. V. 20. № 1. P. 235-237.
- 174. *Nakai T., Y. Murakami, Y. Sasaki, S. Tagashira.* The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper (II), nickel (II), zinc (II), palladium (II) and platinum (II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate. // Talanta. 2005. V. 66. № 1. P. 45-50.
- 175. Akama Y., M. Ito, S. Tanaka. Selective separation of cadmium from cobalt, copper, iron (III) and zinc by water-based two-phase system of tetrabutylammonium bromide. // Talanta. 2000. V. 53. № 3. P. 645-650.
- 176. Akama Y., A. Sali. Extraction mechanism of Cr (VI) on the aqueous two-phase system of tetrabutylammonium bromide and (NH4) 2SO4 mixture. // Talanta. 2002. V. 57. № 4. P. 681-686.
- 177. Tong A.J., Y. Wu, L.D. Li, Y. Akama, S. Tanaka. Partitioning of porphyrin compounds in an aqueous two-phase system of cationic-anionic surfactant mixture. // Anal. Sci. 1997. V. 13. P. 111-114.
- 178. *Tagashira S., T. Ichimaru, K. Nozaki, Y. Murakami.* Surfactant gel extraction of metal ammine complexes using SDS and KCl at room temperature, and a small-angle x-ray diffraction study of the surfactant phase. // Solvent Extr. Res. Dev. 2013. V. 20. P. 39-52.

- 179. Заболотных С.А., А.Е. Леснов, С.А. Денисова. Экстракция ионов Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) и Fe (II) с 1, 10-фенантролином в системах на основе сульфонола или додецилсульфата натрия. // Вестн. Перм. унив. Серия Химия. 2018. Т. 8. № 1.
- 180. *Nakai T., Y. Murakami, Y. Sasaki, S. Tagashira.* The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper (II), nickel (II), zinc (II), palladium (II) and platinum (II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate. // Talanta. 2005. V. 66. № 1. P. 45-50.
- 181. Tagashira S., S. Kimoto, K. Nozaki, Y. Murakami. Surfactant gel extraction of gold (III), palladium (II), platinum (II), and lead (II) as thiourea-complexes. // Anal. Sci. 2009. V. 25. № 5. P. 723-726.
- 182. *Murakami Y., A. Kajii, Y. Sasaki, K. Nozaki, I. Fujiwara, S. Tagashira*. An X-ray Study of the Surfactant Gel Extraction Method Separation Mechanismand Its Application to Separate Nickel (II) from Copper (II) and as Ammine-Complexes Using the Anionic Surfactant SDS. // Solvent Extr. Res. Dev. 2010. V. 17. P. 237-242.
- 183. Денисова С.А., А.Е. Леснов, Е.А. Бочарова. Экстракция ионов металлов в системе вода–оксифос Б–сульфат аммония в присутствии ацетилацетона. // Вестн. Перм. унив. Серия Химия. 2014. № 3. С. 15.
- 184. Денисова С.А., А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина, К.А. Бортник. Применение расслаивающейся системы вода-оксифос Б-сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов. // Вестн. Перм. унив. Серия Химия. 2015. Т. 17. № 1.
- 185. Bridges N.J., K.E. Gutowski, R.D. Rogers. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). // Green Chem. 2007. V. 9. № 2. P. 177-183.
- 186. Nakayama H. Solid-Liquid and Liquid-Liquid Phase Equilibria in the Symmetrical Tetraalkylammonium Halide–Water Systems. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. № 12. P. 3717-3722.
- 187. Смирнова С.В., В.Е. Баулин, И.И. Торочешникова, И.В. Плетнев. Экстракция ионов кадмия, свинца, кобальта, меди и цинка из водных растворов в гидрофильногидрофобные ионные жидкости. // Вестн. Моск. Унив. Сер. 2. Химия. 2016. Т. 57. № 1.
- 188. Торохин А.А., Егоров В.М., Торочешникова И.И., Большов М.А., Серегина И.Ф., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. // Тез. докл. Конф. «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Клязьма.2010. С.296.
- 189. *Торохин А.А.* Экстракция ионов металлов ионной жидкостью Nлауроилсаркозинатом тетраоктиламмония. // Дипл.работа. Москва. 2010.
- 190. La Colla N.S., C.E. Domini, J.E. Marcovecchio, S.E. Botté. Latest approaches on green chemistry preconcentration methods for trace metal determination in seawater – A review. // J. Environ. Manage. 2015. V. 151. P. 44-55.
- 191. Мамулия С.Г., Пятницкий И.В., Коломиец Л.Л., Григалашвили К.И. Экстракция комплексов индия и галлия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином посредством дифенилгуанидина. // Укр. хим. ж. 1982. Т. 48. № 2. С. 181-184.
- 192. *Nonova D., K. Stoyanov*. Extraction—spectrophotometric determination of copper(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and a long-chain quaternary ammonium salt. // Anal. Chim. Acta. 1982. V. 138. P. 321-328.

- 193. Nonova D., S. Pavlova. Extraction—spectrophotometric determination of traces of cadmium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and a long-chain quaternary ammonium salt. // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 123. P. 289-296.
- 194. *Marić Lj., M. Široki.* Extraction of 4-(2-pyridylazo) resorcinol and 4-(2-thiazolylazo) resorcinol with chloroform and tetraphenylarsonium and phosphonium chlorides. // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 318. № 3. P. 345-355.
- 195. *Fan J., Y. Fan, S. Zhang, J. Wang.* Extraction of Azo Dyes from Aqueous Solutions with Room Temperature Ionic Liquids. // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. № 7. P. 1172-1177.
- 196. Мамулия С.Г., Пятницкий И.В., Коломиец Л.Л., Григалашвили К.И. Экстракция комплексов кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и дифенилгуанидином. // Журн. аналит. хим. 1980. Т. 35. С. 1306.
- 197. *Campillo N., P. Viñas, J. Šandrejová, V. Andruch.* Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques. // Appl. Spectrosc. Rev. 2017. V. 52. № 4. P. 267-415.
- 198. Baghdadi M., F. Shemirani. In situ solvent formation microextraction based on ionic liquids: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species in saline solutions. // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 634. № 2. P. 186-191.
- 199. *Vaezzadeh M., F. Shemirani, B. Majidi.* Microextraction technique based on ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples. // Food Chem. Toxicol. 2010. V. 48. № 6. P. 1455-1460.
- 200. *Mahpishanian S., F. Shemirani.* Preconcentration procedure using in situ solvent formation microextraction in the presence of ionic liquid for cadmium determination in saline samples by flame atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2010. V. 82. P. 471-476.
- 201. Lopez-Garcia I., Y. Vicente-Martinez, M. Hernandez-Cordoba. Determination of very low amounts of chromium(III) and (VI) using dispersive liquid-liquid microextraction by in situ formation of an ionic liquid followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. V. 27. P. 874-880.
- 202. *Stanisz E., A. Zgola-Grzeskowiak.* In situ metathesis ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction for copper determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2013. V. 115. P. 178-183.
- 203. *Stanisz E., A. Zgola-Grzeskowiak, H. Matusiewicz.* Generation of volatile copper species after in situ ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction prior to atomic absorption spectrometric detection. // Talanta. 2014. V. 129. P. 254-262.
- 204. http://www.chem.agilent.com/en-US/promotions/Pages/rb\_webinars.
- 205. *Химич Е.С.* Сравнение аналитических возможностей атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой и индуктивно-связанной плазмой в анализе техногенно загрязненных почв на примере почв. // Дипл. работа. Москва. 2015.
- 206. *Donati G.L., R.S. Amais, D. Schiavo, J.A. Nóbrega*. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2013. V. 28. № 5. P. 755-759.
- 207. *Forciniti D.* Preparation of Aqueous Two-Phase Systems. // Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols // Totowa, NJ: Humana Press, 2000. P. 23-33.
- 208. Dzherayan T.G., V.M. Shkinev, L.K. Shpigun, P.M. Kamilova, K.E. Geckeler. Watersoluble polymers for spectrophotometric and flow injection determination of cobalt with nitroso-R-salt. // Talanta. 2002. V. 57. № 1. P. 7-13.

- 209. Freire M.G., A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. Aqueous biphasic systems. № 14. P. 4966-4995.
- Marrucho I.M., M.G. Freire. Aqueous Biphasic Systems Based on Ionic Liquids for Extraction, Concentration and Purification Approaches. // Ionic Liquids for Better Separation Processes : Green Chemistry and Sustainable Technology. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. – P. 91-119.
- 211. Ferreira A.M., H. Passos, A. Okafuji, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, H. Ohno. Designing the thermal behaviour of aqueous biphasic systems composed of ammonium-based zwitterions. // Green Chem.. 2017. V. 19. № 17. P. 4012-4016.
- 212. *Todolí J.L., L. Gras, V. Hernandis, J. Mora.* Elemental matrix effects in ICP-AES. // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. № 2. P. 142–169.
- 213. *Budič B.* Matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an ultrasonic nebulizer. // J. Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13. P. 869-874.
- 214. *Hooshyar H., R. Sadeghi.* Aqueous biphasic formation, volumetric and compressibility behaviour in tetrabutylammonium bromide-inorganic salts aqueous systems. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 67. P. 120-127.
- 215. Lange N.A. Lange's Handbook of Chemistry. // McGrawHill, Inc. 1999.
- 216. *Silva F.L.F.*, *W.O. Matos, G.S. Lopes.* Determination of cadmium, cobalt, copper, lead, nickel and zinc contents in saline produced water from the petroleum industry by ICP OES after cloud point extraction. // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 23. P. 9844-9849.
- 217. Sungur S., F. Gulmez. Determination of Metal Contents of Various Fibers Used in Textile Industry by MP-AES. // J. Spectrosc. 2015.
- 218. Niedzielski P., L. Kozak, K. Jakubowski, W. Wachowiak, J. Wybieralska. Microwave induced plasma optical emission spectrometry in agricultural analysis. // Plant Soil Environ. 2016. V. 62. P. 215-221.
- 219. Goncalves D.A., T. McSweeney, M.C. Santos, B.T. Jones, G.L. Donati. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 909. P. 24-29.
- 220. Bashilov A., Rogova O. Analytica. // Analytica. 2013. V. 5. № 12. P. 48-56 http://www.janalytics.ru/journal/2013/5.
- 221. Nelson J., G. Gilleland, L. Poirier, D. Leong, P. Hajdu, F. Lopez-Linares. Elemental Analysis of Crude Oils Using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy. // Energ. Fuel. 2015. V. 29. № 9. P. 5587-5594.
- 222. *Amais R.S., G.L. Donati, D. Schiavo, J.A. Nóbrega.* A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. // Microchem. J. 2013. V. 106. P. 318-322.
- 223. *Grindlay G., L. Gras, J. Mora, M.T.C. de Loos-Vollebregt*. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. // Spectrochim. Acta B. 2008. V. 63. № 2. P. 234-243.
- 224. *Martínez D., D. Torregrosa, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora.* Coupling dispersive liquidliquid microextraction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: An oxymoron? // Talanta. 2018. V. 176. P. 374-381.
- 225. Bings N.H., J.O. Orlandini von Niessen, J.N. Schaper. Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry Critical review. :

Dedicated To Nicolo Omenetto On the Occasion of his 75th Birthday // Spectrochim. Acta B. 2014. V. 100. P. 14-37.

- 226. *Moffett J., G. Russell, J. Lener.* Evaluation of a novel nebulizer using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. // Agilent Technologies Application Note.
- 227. Bica K., C. Rijksen, M. Nieuwenhuyzen, R. D. Rogers. In search of pure liquid salt forms of aspirin : ionic liquid approaches with acetylsalicylic acid and salicylic acid. // PCCP 2010. V. 12. № 8. P. 2011-2017.
- 228. *Pernak J.* Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications. // Green Chem. 2006. V. 8. P. 798-806.
- 229. Song Y.S., Y.H. Choi, D.H. Kim. Microextraction in a tetrabutylammonium bromide/ammonium sulfate aqueous two-phase system and electrohydrodynamic generation of a micro-droplet. : 21st International Symposium on Microscale Bioseparations // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1162. № 2. P. 180-186.
- 230. Snyder S., K. Cole, D. Szlag. Phase Compositions, Viscosities, and Densities for Aqueous 2-Phase Systems Composed of Polyethylene-Glycol and Various Salts at 25-Degrees-C. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 2. P. 268-274.
- 231. *Quental M.V., H. Passos, K.A. Kurnia, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire.* Aqueous Biphasic Systems Composed of Ionic Liquids and Acetate-Based Salts: Phase Diagrams, Densities, and Viscosities. // J. Chem. Eng. D. 2015. V. 60. № 6. P. 1674-1682.
- 232. *Silva F.L.F., W.O. Matos, G.S. Lopes.* Determination of cadmium, cobalt, copper, lead, nickel and zinc contents in saline produced water from the petroleum industry by ICP OES after cloud point extraction. // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 23. P. 9844-9849.
- 233. Arpa C., S. Albayati, M. Yahya. Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration and FAAS determination of copper in aqueous samples. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2018. V. 98. No 10. P. 938-953.
- 234. *Kocot K., K. Pytlakowska, B. Zawisza, R. Sitko.* How to detect metal species preconcentrated by microextraction techniques? // TrAC. 2016. V. 82. P. 412-424.
- 235. *Lima A.F., F.F. Lima, E.M. Richter, R.A.A. Munoz.* Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. // Appl. Acoust. 2016. V. 103. P. 124-128.
- 236. *Sungur S., F. Gulmez.* Determination of Metal Contents of Various Fibers Used in Textile Industry by MP-AES. // J. Spectrosc. 2015. P. Article ID 640271.
- 237. Xin Y., D. Yi-Xiang. Determination of Metallic Elements in Environmental Samples by Matrix-Assisted Microwave Induced Plasma Surface Sampling Atomic Emission Spectrometry. // Chinese J. Anal. Chem. 2015. V. 43. № 9. P. 1306-1312.
- 238. *Matusiewicz H., M. Slachcinski*. Development of interface for online coupling of microfluidic chip-based photo-micro-reactor/ultrasonic nebulization with microwave induced plasma spectrometry and its application in simultaneous determination of inorganic trace elements in biological materials. // Microchem. J. 2015. V. 119. P. 133-139.
- 239. Ozbek N., S. Akman. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. // Food Chem. 2016. V. 200. P. 245-248.

- 240. *Li W.*, *P. Simmons, D. Shrader, T.J. Herrman, S.Y. Dai.* Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. // Talanta. 2013. V. 112. P. 43-48.
- 241. *Niedzielski P., L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska.* The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples. // Talanta. 2015. V. 132. P. 591-599.
- 242. Goncalves D.A., T. McSweeney, M.C. Santos, B.T. Jones, G.L. Donati. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 909. P. 24-29.
- 243. *Chen J.R., K.C. Teo.* Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 450. № 1-2. P. 215-222.
- 244. *Ojeda C.B., F.S. Rojas, J.M.C. Pavón.* Preconcentration of Cadmium in Environmental Samples by Cloud Point Extraction and Determination by FAAS. // American J. Anal. Chem. 2010. V. 01. № 03. P. 127.
- 245. *Manzoori J.L., G. Karim-Nezhad.* Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination. // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 521. № 2. P. 173-177.
- 246. *Silva F.L.F., W.O. Matos, G.S. Lopes.* Determination of cadmium, cobalt, copper, lead, nickel and zinc contents in saline produced water from the petroleum industry by ICP OES after cloud point extraction. // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 23. P. 9844-9849.
- 247. Silva E.L., P. dos S. Roldan, M.F. Giné. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171. № 1. P. 1133-1138.
- 248. *Yousefi S.R., F. Shemirani.* Development of a robust ionic liquid-based dispersive liquidliquid microextraction against high concentration of salt for preconcentration of trace metals in saline aqueous samples: Application to the determination of Pb and Cd. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 669. № 1. P. 25-31.
- 249. Chen J., K.C. Teo. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 434. № 2. P. 325-330.
- 250. *Manzoori J.L., A. Bavili-Tabrizi.* Cloud Point Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt and Nickel in Water Samples. // Microchim. Acta. 2003. V. 141. № 3-4. P. 201-207.
- 251. *Citak D., M. Tuzen.* A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. // Food Chem. Toxicol. 2010. V. 48. № 5. P. 1399-1404.
- 252. *Yousefi S.R., S.J. Ahmadi.* Development a robust ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction against high concentration of salt combined with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction system for preconcentration and determination of cobalt in water and saline samples. // Microchim. Acta. 2011. V. 172. № 1-2. P. 75-82.
- 253. Gao Y., P. Wu, W. Li, Y. Xuan, X. Hou. Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination. // Talanta. 2010. V. 81. № 1-2. P. 586-590.

- 254. *Karadas C., D. Kara.* Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. // Food Chem. 2017. V. 220. P. 242-248.
- 255. Yamini Y., M. Rezaee, A. Khanchi, M. Faraji, A. Saleh. Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. № 16. P. 2358-2364.
- 256. *Dadfarnia S., A.M. Haji Shabani, M. Shirani Bidabadi, A.A. Jafari.* A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. № 1. P. 534-538.
- 257. Sereshti H., V. Khojeh, S. Samadi. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. // Talanta. 2011. V. 83. № 3. P. 885-890.