

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 71
сентябрь
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

АНАТОЛІЙ КИРИЛОВИЧ БАБКО (до 100-річчя від дня народження)	3
Аналітична хімія	
ЗУЙ О.В. Нові аналітичні форми для хемілюмінесцентного визначення мікро- та ультрамікро- кількостей ряду біологічно активних аніонів	5
МЕШКОВА С.Б., ТОПІЛОВА З.М., КІРЯК А.В., ЧЕБОТАРСЬКА І.І. Способи підвищення чутливості визначення лантанідів люмінесцентним методом	12
ПУПИШЕВ О.О. Механізм дії неорганічних хімічних модифікаторів в електротермічній атомно-абсорбційній спектрометрії	17
ВОЛИНСЬКИЙ А.Б. Сучасна атомно-абсорбційна спектрометрія: досягнення та перспективи розвитку	25
ЕКСПЕРІАНДОВА Л.П. Пробопідготовка в рентгенофлуоресцентному аналізі рідких середовищ	31
РЕВЕНКО А.Г., ХУДОНОВА Є.В. Рентгенофлуоресцентне визначення вмісту неосновних і слідових елементів у різних типах горних порід, ґрунтів та відкладень з використанням спектрометра S4 Pioneer	39
ЗІЯТДИНОВА Г.К., БУДНІКОВ Г.К. Кулонометрія в аналізі антиоксидантів	45
СВІТЮГІН Г.А., БУДНІКОВ Г.К., ІВАНОВ А.Н. Електрохімічні біосенсиори на основі графітових електродів, модифікованих поліаніліном, для визначення фосфорорганічних пестицидів	51
ЗАЙЦЕВ В.М., ХАЛАФ В.А., ЗАЙЦЕВА Г.М., АЛЕКСЄЄВ С.О. Поліоксіетильований кремнезем для концентрування фенолу з водних розчинів	59
ТЕЛБІЗ Г.М., ГЕРДА В.І., ІЛЬІН В.Г., СТАРОДУБ М.Ф. Мезопористі кремнеземні матеріали як чутливі компоненти для хімічних і біологічних сенсоров	64
КОВАЛЬЧУК Т.В., КОСТЕНКО Л.С., ЗАЙЦЕВ В.М. Різномігандні комплекси лантану з ксиле- ноловим оранжевим на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів	68

Содержание

АНАТОЛИЙ КИРИЛЛОВИЧ БАБКО (к 100-летию со дня рождения)	3
Аналитическая химия	
ЗУЙ О.В. Новые аналитические формы для хемилюминесцентного определения микро- и ультрамикроколичеств ряда биологически активных анионов	5
МЕШКОВА С.Б., ТОПИЛОВА З.М., КИРИЯК А.В., ЧЕБОТАРСКАЯ И.И. Способы увеличения чувствительности определения лантанидов люминесцентным методом	12
ПУПЫШЕВ А.А. Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии	17
ВОЛЫНСКИЙ А.Б. Современная атомно-абсорбционная спектроскопия: достижения и перспективы развития	25
ЭКСПЕРИАНДОВА Л.П. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе жидких сред	31
РЕВЕНКО А.Г. , ХУДОНОГОВА Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer	39
ЗИЯТДИНОВА Г.К., БУДНИКОВ Г.К. Кулонометрия в анализе антиоксидантов	45
ЕВТЮГИН Г.А., БУДНИКОВ Г.К., ИВАНОВ А.Н. Электрохимические биосенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных полианилином, для определения фосфорорганических пестицидов	51
ЗАЙЦЕВ В.Н., ХАЛАФ В.А., ЗАЙЦЕВА Г.Н., АЛЕКСЕЕВ С.А. Полиоксиэтилированный кремнезем для концентрирования фенола из водных растворов	59
ТЕЛЬБИЗ Г.М., ГЕРДА В.И., ИЛЬИН В.Г., СТАРОДУБ Н.Ф. Мезопористые кремнеземные материалы как чувствительные компоненты для химических и биологических сенсоров	64
КОВАЛЬЧУК Т.В., КОСТЕНКО Л.С., ЗАЙЦЕВ В.Н. Разнолигандные комплексы лантана с ксиленоловым оранжевым на поверхности химически модифицированных кремнеземов	68

Contents № 9

ANATOLII KIRILLOVICH BABKO (in commemoration of the centenary of his birth) . . .	3
---	---

Analytical Chemistry

ZUI O.V. New analytical forms for the chemiluminescence determination of ultramicroquantities of some biologically active anions	5
MESHKOVA S.B., TOPILOVA Z.M., KIRIJAK A.V., CHEBOTARSKAJA I.I. Ways for the increasing of the sensibility of determination lanthanides by luminescent method	12
PUPYSHEV A.A. Acting mechanism of inorganic chemicals modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry	17
VOLYNSKY A.B. Modern atomic absorption spectrometry: achievements and future prospects . . .	25
EKSPERIANDOVA L.P. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis of liquid media .	31
REVENKO A.G., KHUDONOGOVA Ye.V. X-ray fluorescence determination of the percentage of minor and trace elements in various types of rocks, soils and deposits using an S4 Pioneer spectrometer	39
ZIYATDINOVA G.K., BUDNIKOV G.K. Coulometry in antioxidants analysis	45
YEVTYUGIN G.A., BUDNIKOV G.K., IVANOV A.N. Electrochemical biosensors based on polyaniline-modified graphite electrodes for the determination of organophosphorus pesticides .	51
ZAITSSEV V.N., KHALAF V.A., ZAITSSEVA G.N., ALEKSEEV S.A. Silica modified with polyoxyethylene for phenol preconcentration from aqueous solution	59
TELBIZ G.M., GERDA V.I., ILYIN V.G., STARODUB N.F. Mesoporous silica materials as sensitive components for chemo- and biosensors	64
KOVALCHUK T.V., KOSTENKO L.S., ZAITSSEV V.N. Mixed-ligand complexes La (III) with xylenole orange and silica-grafted complexones	68

АНАТОЛІЙ КИРИЛОВИЧ БАБКО

(до 100-річчя від дня народження)



15 жовтня 2005 року виповнюється сто років від дня народження видатного вченого, відомого спеціаліста в галузі аналітичної хімії та хімії координаційних сполук академіка АН УРСР, заслуженого діяча науки України Анатолія Кириловича Бабка, відповідального редактора "Українського хімічного журналу" (1958—1968).

А.К. Бабко народився в с. Судженському Томської губернії (нині Кемеровська область, Росія) в сім'ї залізничника. В 1908 році родина переїхала до м. Сновська (нині м. Щорс) Чернігівської області. В 1921 році закінчив середню школу, в наступному році вступив до Київського політехнічного інституту на хімічний факультет, після закінчення якого працював асистентом кафедри аналітичної хімії. В 1928 році вступив там же до аспірантури, де навчався під керівництвом талановитого вченого хіміка-аналітика професора М.О. Тананаєва. В 1930 році Анатолій Кирилович став доцентом кафедри аналітичної хімії Київського хіміко-технологічного інституту харчової промисловості, в 1934 — доцентом кафедри аналітичної хімії Київського державного університету. З 1937 року він одночасно є співробітником Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР.

У 1937 році А.К. Бабко захистив кандидатську дисертацію "Изучение ализарината алюминия", а в 1940 — докторську дисертацію

"Изучение процессов комплексообразования — к применению внутрикомплексных соединений в колориметрии".

Під час Великої Вітчизняної війни, перебуваючи разом з Інститутом хімії АН УРСР в Уфі, А.К. Бабко виконував важливі роботи для оборонної промисловості. В 1943 році затверджений у званні професора, в 1948 обраний членом-кореспондентом, а в 1957 — дійсним членом Академії наук Української РСР. У 1966 році йому було присвоєно почесне звання заслуженого діяча науки УРСР.

Багато років Анатолій Кирилович поєднував науково-дослідну роботу з викладацькою: завідував відділом аналітичної хімії Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР (1941—1968), очолював кафедру аналітичної хімії Київського державного університету імені Тараса Шевченка (1944—1960), а потім працював на посаді професора кафедри.

Наукові інтереси Анатолія Кириловича були широкими і багатограничними. Коло його досліджень охоплювало загальні питання аналітичної хімії, використання органічних реагентів у неорганічному аналізі, хімію комплексних сполук та застосування їх у фотометрії, люмінесценції; хемілюмінесцентний аналіз, хроматографічний розподіл сполук, екстракційні методи.

Великою заслугою А.К. Бабка було систематичне фізико-хімічне дослідження комплексних сполук у розчинах при використанні світлопоглинання як найбільш характерної властивості системи. При цьому широко застосовувалась методика фізико-хімічного аналізу за М.С. Курнаковим. Анатолій Кирилович показав, що константа дисоціації комплексу є однією з найбільш важливих характеристик рівноваги у розчині, обґрунтував загальні положення про ступінчастий характер дисоціації комплексних сполук, про йонні компоненти системи. Ним був запропонований метал-індикаторний метод дослідження комплексів у розчинах. Вчений акцентував увагу на важливому загальнохімічному та прикладному значенні потрійних (різ-

нолігандних) комплексів, дав їх класифікацію, методи дослідження, умови практичного застосування. В останній період своєї діяльності Анатолій Кирилович приділяв значну увагу аналізу особливо чистих речовин.

Усі отримані теоретичні та експериментальні здобутки були покладені ним в основу численних методів аналітичного визначення елементів у складних природних і технічних об'єктах та у впровадження їх в учбові програми, практикуми та курси. Вони були використані при написанні підручників та монографій.

Широкого визнання набула монографія А.К. Бабка "Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах" (1955), а також опубліковані у співавторстві з А.Т. Пилипенком книги "Колориметрический анализ" (1951) та "Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура" (1968). Остання монографія була перекладена на в'єтнамську, угорську, польську та англійську мови. Новаторським у свій час був підручник з кількісного аналізу, виданий у співавторстві з І.В. П'ятницьким (1956). Підручник чотири рази перевидавався, був перекладений на вірменську та грузинську мови і не втратив своєї вагомості в сьогоденні.

У своїх лекціях А.К. Бабко висвітлював сучасний стан та проблеми науки, нові здобутки в галузі аналітичної хімії, а також найбільш вагомі висновки із своїх праць. З його ініціативи були започатковані нові учбові практикуми і спецкурси. Його педагогічна майстерність постійно вдосконалювалась.

Особливістю вдачі Анатолія Кириловича була любов до експерименту. До кінця своїх днів він працював експериментально. Високо цінував наукові здобутки. Дочка Ірина Анатоліївна у своїх спогадах наводить слова Анатолія Кириловича: "Святом я можу вважати день одержання відбитків статті в журналі, день виходу з друку книги чи, приміром, дні року, коли захистили дисертації мої співробітники".

Анатолій Кирилович був талановитим вченим, мав численних учнів та однодумців — науковців з різних міст. Ним було підготов-

лено 50 кандидатів та 9 докторів наук.

А.К. Бабко — автор понад 450 наукових праць. Його роботи отримали широке міжнародне визнання. В 1963 році він був обраний титулярним членом комісії з аналітичної хімії Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії (ЮПАК).

Наукова спадщина А.К. Бабка не втратила свого значення і сьогодні. Про це свідчать дані Інституту наукової інформації США (ISI), який видає реферативний журнал "Chemical Abstract" і найбільш повну електронну базу даних наукових публікацій "Web of Knowledge" (<http://isiwebotknowledge.com>). Навіть після 37 років з дня смерті автора його роботи продовжують активно цитуватися. Так, в наукових статтях, що надруковані в період з 2000 по 2004 рік, роботи А.К. Бабка цитуються більше ста разів, а монографія "Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах" цитувалася за цей же період у 250 статтях.

Багато часу А.К. Бабко приділяв науково-видавничій роботі. Протягом десяти років він був відповідальним редактором "Українського хімічного журналу", входив до складу редакційної ради "Журнала аналитической химии". Добре відомі його високопрофесійні щорічні огляди досягнень аналітичної хімії, які з 1957 по 1967 рік публікувалися в журналі "Заводская лаборатория". Він брав активну участь в організації наукових з'їздів, конференцій, семінарів.

За видатні заслуги в розвитку аналітичної хімії А.К. Бабко був нагороджений орденами Леніна і "Знак Пошани", а також рядом урядових медалей.

До останніх днів він очолював відділ аналітичної хімії в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР, плідно працював у Київському державному університеті. Помер Анатолій Кирилович 7 січня 1968 року в Києві.

Безкомпромісний у наукових дослідженнях, вимогливий до себе, доброзичливий по відношенню до колег — таким залишився Анатолій Кирилович Бабко у пам'яті тих, хто співробітничав з ним.

С.В. ВОЛКОВ, директор Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України, академік НАН України

В.М. ЗАЙЦЕВ, завідувач кафедри аналітичної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка

УДК 543.3:535.379

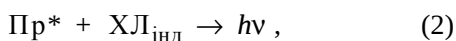
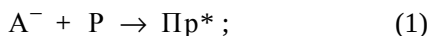
О.В. Зуй

**НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ДЛЯ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ
МІКРО- ТА УЛЬТРАМІКРОКІЛЬКОСТЕЙ РЯДУ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ АНІОНІВ**

Досліджено хемілюмінесцентні реакції в гетерогенних системах для визначення ультрамікрокількостей біологічно активних аніонів. Для визначення хлориду, броміду, йодиду, хлорату, бромату, йодату, нітриту, нітрату, хромату, гіпохлориту, сульфідів, сульфатів використана реакційна газова екстракція з хемілюмінесцентним детектуванням, для фосфору, арсену, силіцію, германію — твердофазно-хемілюмінесцентний аналіз. Межа виявлення — 0.02–0.1 мкг/л.

Відомо, що хемілюмінесцентний (ХЛ) метод аналізу має переваги порівняно з іншими методами у зв'язку з високою чутливістю, експресністю, простотою виконання [1–3]. Академік АН України А.К. Бабко був першим, хто в Києві розпочав вивчення ХЛ реакцій як для визначення металів, так і неметалів. Широко відомі роботи школи А.К. Бабка, проведені в 60-і роки минулого сторіччя по дослідженню ХЛ реакцій в основному в гомогенному, рідинно-фазному середовищі. Роботи продовжуються і тепер. Останнім часом в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України вивчено і описано перетворення ряду аніонів, у тому числі токсичних, в нові аналітичні форми з одночасним їх концентруванням та з ХЛ детектуванням в гетерогенних системах. З часу опублікування останнього огляду літератури по ХЛ методах визначення аніонів [4] пройшло 15 років. Дана стаття є спробою висвітлити та узагальнити останні дослідження цього нового напрямку в ХЛ аналізі аніонів.

Вивчені та використані системи послідовних швидких реакцій, що дозволяють попередньо перетворити аніон, який досліджується, в аналітичну форму, активну в ХЛ реакціях, і далі детектувати її ХЛ індикатором. Схема аналізу:



де A^- — аніон, який досліджується, P — реагент, Пр^* — продукт, активний в ХЛ реакції.

Використання таких систем ставить жорсткі вимоги до окремих реакцій, що проходять послідовно (on line), — вони повинні характе-

ризуватися великою константою рівноваги, проходити практично до кінця з великою швидкістю; реакція детектування повинна бути високочутливою; обрана система реакцій повинна забезпечувати концентрування, детектування аналітичної форми в гетерогенній системі та відокремлення від матриці компоненту, який визначається.

Від того, в якій формі одержано продукт реакції, залежить подальший хід ХЛ аналізу. Газоподібні продукти реакцій підлягають газовій екстракції з водного розчину інертним газом, який надходить в розчин ХЛ індикатора. При цьому вимірюється інтенсивність або сума світіння, що є мірою вмісту аніону, який досліджується. Це метод реакційної газової екстракції з ХЛ детектуванням газоподібного продукту. Детектування відбувається в потоці газу-носія в кюветі ХЛ фотометра на границі фаз газ—рідина. Для визначення ультрамікрокількостей аніонів метод використаний нами вперше.

Для аніонів іншої групи продукт реакції отримували у вигляді твердої речовини, яку концентрували на фільтрах різної природи — мембранних, паперових та інших. Концентрат з фільтром розташовували на дні кювети ХЛ фотометра, додавали розчин ХЛ індикатора та вимірювали хемілюмінесценцію, що виникала на границі фаз тверда речовина—рідина. При цьому досягалося відокремлення аналітичної форми від матриці, концентрування та ХЛ детектування концентрату безпосередньо на сорбенті. Таким чином розроблено твердофазно-хемілюмінесцентний аналіз аніонів off-line, який раніше практично не застосовувався.

© О.В. Зуй, 2005

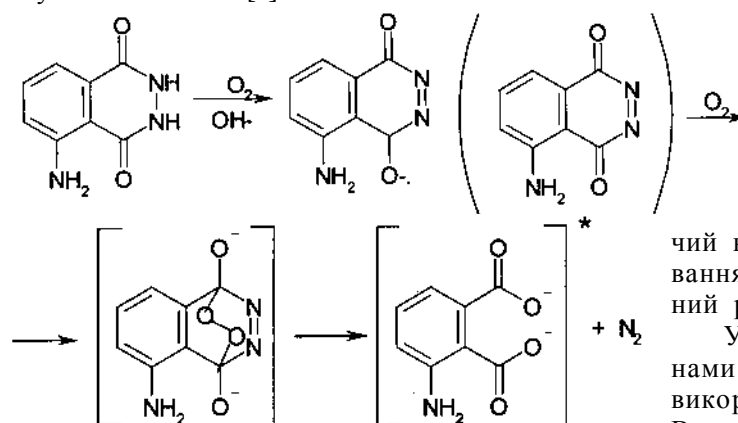
Метод має переваги перед рідиннофазною екстракцією: виключає використання токсичних органічних розчинників; скорочує час аналізу; досягає високої чутливості у зв'язку з концентруванням та з високою чутливістю детектування; дозволяє послідовно провести дві реакції, що проходять при різних рН — утворення нової аналітичної форми у кислому середовищі та гетерофазну ХЛ реакцію з люмінолом в лужному середовищі — без додаткової нейтралізації кислого розчину.

Для хемілюмінесцентного детектування (реакція (2) наведеної схеми) нами обрано люмінол (H_2L) — гідразид 3-амінофталевої кислоти — найбільш широко використовуваний ХЛ індикатор, що випускається промисловістю і комерційно доступний.

В ХЛ аналізі застосовуються люмінольні реакції різних типів, що описано в періодичній літературі, узагальнено в ряді монографій. Для визначення аніонів нами використані реакції прямого окиснення люмінолу.

Механізм хемілюмінесцентного окиснення люмінолу складний, він вивчався багатьма дослідниками на протязі ряду десятиріч.

Загальний механізм хемілюмінесцентного окиснення люмінолу прийнято представляти наступною схемою [2]:



Люмінол, реагуючи з окисником, утворює проміжну сполуку — семіхінон і (або) діазхінон, який при подальшому окисненні утворює пероксид люмінолу. Останній розкладається, при цьому утворюється збуджений амінофталат, що, виділяючи випромінювання, переходить в основний стан.

Реакційна газова екстракція. Реалізація моделі газової екстракції потоком інертного газу ґрунтується на високих значеннях коефіцієнтів дифузії летких речовин у газовій фазі, які

перевищують відповідні значення для рідин на декілька порядків. Завдяки цьому рівновага між рідиною і газовою фазою досягається швидко.

Дуже важливим є вибір реакції (1), в результаті якої отримують леткий продукт, що швидко і кількісно екстрагується газом-носієм. Основною для вибору реакції (1) є константа рівноваги окисно-відновної реакції, вирахована з окисно-відновних потенціалів. Газовою екстракцією аналітичної форми реакція (1) різко зсувається в правий бік, і разом з тим відбувається детектування аналітичної форми водним розчином H_2L на границі фаз.

Усі реагенти, що використовувалися, були високого ступеня чистоти, розчини реагентів готувалися з використанням бідистильованої води. Застосована проста установка для аерації [5], а для вимірювання хемілюмінесценції — ХЛ фотометр [6].

Виявлено, що реакція люмінолу, наприклад, з йодом при рН 12 проходить за декілька секунд. Тому ця реакція може бути показником, мірою кінетики проходження реакції (1) названої вище схеми, тобто реакції утворення ХЛ-активного продукту.

Нами вперше вивчені кінетичні криві хемілюмінесценції при газовій екстракції хемілюмінесцентно активних сполук — обраних аналітичних форм: при визначенні Br^- , I^- , IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , Cl_2 , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_2^- [5, 7—15].

Газова екстракція дозволила виділити аналітичну форму з кислого розчину (матриці), усунути заважаючий вплив ряду домішок і здійснити детектування в гетерогенній системі газ—рідина (лужний розчин).

У табл. 1 наведено перелік аніонів, для яких нами розроблено методики ХЛ визначення з використанням реакційної газової екстракції. Вказано схеми реакцій, час аналізу, заважаючий вплив компонентів. Розроблені гібридні методики аналізу, в яких об'єднано в одній проточній системі процеси: утворення ХЛ-активної газоподібної речовини; екстракцію інертним газом речовини в процесі її утворення; детектування ХЛ індикатором. Методики відзначаються високою чутливістю та експресністю і застосовуються для аналізу природних, питних вод. Деякі методики метрологічно атестовані.

Твердофазна хемілюмінесценція. Сорбція гетерополікислот. Для приготування розчинів ге-

Т а б л и ц я 1

Схеми реакцій утворення летких аналітичних форм для їх хемілюмінесцентного детектування

Аніон, що визна-чається	Принцип методу	Межа виявлення, мкг/л	Час аналі-зу, хв	Заважаючий вплив	Літе-ратура
Br ⁻	$6\text{Br}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{к.}) + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	1.3	2	10-кратний надмір I ⁻	[5]
I ⁻	$6\text{I}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	6.0	2		[5]
IO ₃ ⁻	$2\text{IO}_3^- + 10\text{I}^- + 12\text{H}^+ = 6\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	0.7	2	50-кратний надмір BrO ₃ ⁻ і ClO ₃ ⁻	[7]
BrO ₃ ⁻	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0.5	6	1 мкг/л IO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻	[8]
BrO ₃ ⁻	$\text{BrO}_3^- + 3\text{SO}_3^{2-} = \text{Br}^- + 3\text{SO}_4^{2-}$; $6\text{Br}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	2.0	30	10-кратний надмір I ⁻	[8]
ClO ₃ ⁻	$\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.4	6	BrO ₃ ⁻ і IO ₃ ⁻ усуваються до-даванням KI в 0.1 М Н ₂ SO ₄	[9]
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	5.0	2.5	—	[10]
Хлор-аміни	Хлорамін + I ⁻ → I ₂	5.0	9	—	[10]
Cl ⁻	$10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{Cl}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	4.0	4	—	[11]
NO ₂ ⁻	$2\text{HNO}_2 = \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	3.0	6	—	[12]
NO ₂ ⁻	$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.4	4	—	[13]
NO ₃ ⁻	Cd–Cu редуктор, далі $2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.5	5	—	
S ²⁻	$5\text{S}^{2-} + 8\text{IO}_3^- + 8\text{H}^+ = 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.5	4		[14]
SO ₃ ²⁻	$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ = 5\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.0	5		[15]
CrO ₄ ²⁻	$2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{I}^- + 16\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O}$	4.0	5		[14]
AsO ₂ ⁻	$5\text{AsO}_2^- + 2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 5\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	10	4		

терополікислот (ГПК) використовували ультра-чисту дейоновану воду, свіжоотриману в апараті Milli-Q виробництва корпорації Millipore, Бедфорд, США. Використовували реагенти найвищого ступеня чистоти. Розчини зберігали в поліетиленовому посуді. Використовували фільтри, що вказані в табл. 2. Вимірювання хемілюмінесценції проводили на ХЛ фотометрі [6].

Нами вперше виявлено, що невідновлені гетерополікислоти — ванадомолібдофосфатна (PVMo), ванадомолібдогерманатна (GeVMo), молібдосилікатна (SiMo), що утворюються в розчині в оптимальних умовах, сорбуються на фільтрах різної природи, в тому числі на найбільш дешевому паперовому фільтрі. Це дає можливість відокремити їх від матриці. Також вперше виявлено, що на поверхні відбувається хемілюмінесценція при приливанні лужного розчину люмінолу [16–18].

Проведено порівняльне вивчення сорбційної здатності фільтруючих матеріалів. У табл. 2 співставлені використані фільтри по відношенню до часу фільтрування та до сорбцій-

ної ємності, яка виражена як ХЛ сигнал концентрату мінус ХЛ сигнал холостого дослід. Фільтрували 100 мл розчину GeVMo ГПК ($C_{\text{Ge}} = 1.5$ мкг/л) в оптимальних умовах, що наведені в табл. 3. Виявлено, що паперові фільтри Filtrak № 388 мають значну сорбційну ємність і в той же час низьке значення холостого світіння та вимагають короткого часу фільтрування. Тому в подальшій роботі ми використовували паперові фільтри Filtrak № 388 для вивчення сорбції ГПК Ge, Si, As, P (для деяких порівнянь ми також використовували ацетилцелюлозні мембранні фільтри з розміром пор 0.8 мкм).

Причиною сорбції ГПК на целюлозному фільтрі є спорідненість, обумовлена наявністю в структурі целюлози функціональних груп, а саме гідроксильних груп — OH. Молекула целюлози, як полімера, містить велику кількість груп OH, і сорбція гетерополікислот целюлозою обумовлена утворенням водневих зв'язків з атомами кисню гетерополікислот.

З'ясовано також, що гетерополікислоти арсену, аналогу фосфору, дуже близькі за хіміч-

Т а б л и ц я 2

Характеристика сорбційної ємності фільтруючих матеріалів (об'єм проби — 100 мл)

Фільтр	Розмір пор, мкм	Висота піку, відн. од.			Час фільтрування, хв
		I_0^*	I_1^{**}	$I_1 - I_0$	
Паперовий, Filtrak № 391	2.5–2.7	15	32	17	5
№ 390	7–8	10	22	12	1
№ 389	11–16	5	14	9	0.7
№ 388	20–25	5	48	43	0.3
Мембранний нітроцелюлозний	2.0	6	24	18	0.3
	1.0	30	60	30	2
Мембранний ацетилцелюлозний	0.9	13	30	17	3
	0.8	11	45	34	5
	0.6	60	144	84	5
	0.2	100	160	60	30
	0.1	100	160	60	60

* Висота піку холостого ХЛ сигналу; ** висота піку ХЛ сигналу при концентрації германію 1.5 мкг/л.

ними властивостями до ГПК фосфору, поведуть себе аномально. Вони нездатні сорбуватися целюлозою в умовах сорбції РVМо ГПК.

Відомо, що гетерополікислоти утворюються у водному розчині в широкому інтервалі кислотності, в сильно кислому середовищі. Це дуже сильні кислоти. Так, авторами [19] визначена константа дисоціації гетерополікислоти $H_4GeMo_{12}O_{40}$ ($pK_{\text{кисл}}$), яка виявилася рівною –6.5, що свідчить про повну її дисоціацію навіть у сильно кислих водних розчинах. В той же час

невмісними органічними розчинниками, в тому числі спиртами [21, 22]. В той же час при подальшому збільшенні кислотності розчину рН від 1 до 0 отримуються концентрати, хемілюмінесценція яких з люмінолом зменшується. Це пов'язано з перетворенням у розчині реагентів, що утворюють ГПК, в катіонні форми, які не входять в координаційну сферу комплексів, наприклад, $[MoO_2(H_2O)_3(OH)_4]^{2+}$ та ін. [23]. Оптимальні концентраційні умови сорбції досліджуваних ГПК подані в табл. 3. Сорбція складає 26–65 %.

Т а б л и ц я 3

Визначення Р, Ge, Si сорбцією ГПК на паперовому фільтрі з хемілюмінесцентним детектуванням

Елемент	Аналітична форма	Інтервал визначення, мкг/л	Оптимальні концентрації реагентів, М		Сорбція, %	Відносне стандартне відхилення, % ($n=5$, $P=0.95$)	Заважаючий вплив	Час аналізу, хв
			C_{Mo}	C_V				
P	$H_4PVMo_{11}O_{40}$	0.1–1.3	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	26	13	Визн. 1 мкг/л Р заважають > 4 мг/л As і > 50 мг/л Si	20
Ge	$H_5GeVMo_{11}O_{40}$	0.1–2.0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	65	10	Визн. 3.3 мкг/л Ge заважають 0.3 мкг/л Р, 100 мкг/л As і 80 мкг/л Si	20 (з дистиляцією 40)
Si	$H_4SiMo_{12}O_{40}$	0.1–2.0	$3.3 \cdot 10^{-3}$	—	65	10	Визн. 1 мкг/л Si заважають 1 мкг/л Р, 11 мкг/л Ge, 110 мкг/л As	20

На рис. 1 наведено залежність хемілюмінесценції сорбатів гетерополікислот германію від концентрації Ge та сорбатів PVMo ГПК від концентрації P. Концентрації реагентів наведені в табл. 3. Звертає на себе увагу загин кривих (рис. 1) в бік осі абсцис при концентраціях центрального атома, що перевищують 2 мкг/л. Це пояснюється насиченням сорбенту. При більш високих концентраціях гетерополітворюючого елемента спостерігається "проскок" ГПК.

З табл. 3 видно, що для створення оптимальних концентраційних умов утворення в розчині і сорбції гетерополікислот при низьких (10^{-8} — 10^{-9} М) концентраціях центрального атома (P, Ge, Si) використані надлишкові концентрації реагентів на 5—6 порядків. Цілком віро-

зультатів аналізу можна вважати, що склад сорбованих сполук відповідає структурі Кеггіна. У випадку сорбції GeVMo ГПК спостерігається часткове співосадження на фільтрі молибдену та ванадію.

Розроблені методики сорбційно-хемілюмінесцентного визначення P, Ge, Si у водах різної природи, що ґрунтуються на сорбції відповідних ГПК. Хіміко-аналітичні характеристики методик наведені в табл. 3. Методики характеризуються низькою межею визначення, по чутливості перевищують відомі методики, є експресними, простими, не вимагають використання токсичних органічних розчинників та дорогого обладнання [16—18]. Правильність методик підтверджена аналізом іншими, стандартними методами. Розроблена також методика визначення фосфору у водах у польових умовах [26].

Сорбція йонних асоціатів гетерополікислот з КПАР. В останні роки минулого сторіччя і в теперішній час публікуються роботи по концентруванню йонних асоціатів (ЙА) ГПК з катіонними ПАР на мембранних фільтрах. Подальший аналіз концентратів виконують атомно-абсорбційним, рентгено-флуоресцентним методами, спектрофотометричним у вигляді "сині" або розчиняють концентрат разом з фільтром в органічному розчиннику для подальшого аналізу. Про твердофазно-хемілюмінесцентний метод визначення аніонів та про використання в ньому йонних асоціатів як аналітичних форм для хемілюмінесцентного визначення гетерополітворюючих елементів, а також про застосування найбільш дешевого паперового фільтру для концентрування ГПК до наших досліджень не повідомлялось. Нами виявлена і вивчена цінна властивість йон-

них асоціатів ГПК з КПАР вступати в реакцію з лужним розчином люмінолу, в тому числі і на поверхні сорбенту. В лужному розчині йонний асоціат і гетерополікислота розкладаються і при цьому окиснюється люмінол з виділенням світла. Нами вперше показано, що йонні асоціати ГПК з четвертинними амонійними та піридинієвими основами можуть бути кількісно сконцентровані на найбільш дешевому паперовому фільтрі. При цьому досягається висока чутливість детектування люмінолом на поверхні сорбенту при

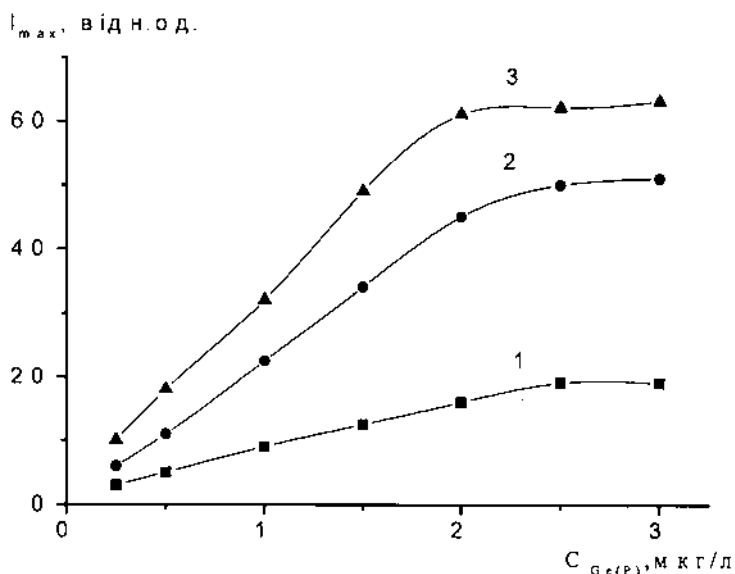


Рис. 1. Залежність хемілюмінесценції сорбатів гетерополікислот германію від концентрації Ge (1 — GeMo ГПК, 2 — GeVMo ГПК) та гетерополікислоти PVMo від концентрації P (3). Концентрації реагентів наведені в табл. 3.

гідно, що в таких умовах у розчині та на фільтрі утворені насичені форми гетерополікомплексів структури Кеггіна $H_{8-n}[R^{n+}Me_{12}O_{40}]$, де n — валентність центрального йона R^{n+} ($R = P, Si, Ge$).

Вивчене молярне співвідношення $[X]:[V]:[Mo]$, де $X = P, Si, Ge$, в концентратах ГПК на паперовому фільтрі. Ванадій визначали піридазрезорциновим методом [24], молибден — у вигляді роданідного комплексу [25], а вміст центрального йона — по "сині". На основі ре-

низькому холостому світінні. Хемілюмінесцентним методом вивчено взаємодію гетерополікислот Р, Аs, Si, Ge з КПАР з довжиною вуглеводневого ланцюга від C_{10} до C_{16} , утворюються ЙА, нерозчинні у воді, стійкість яких залежить від довжини вуглеводневого ланцюга та від властивостей центрального атома. Утворення асоціатів ґрунтується на електростатичній і, в більшій мірі, на гідрофобній взаємодії.

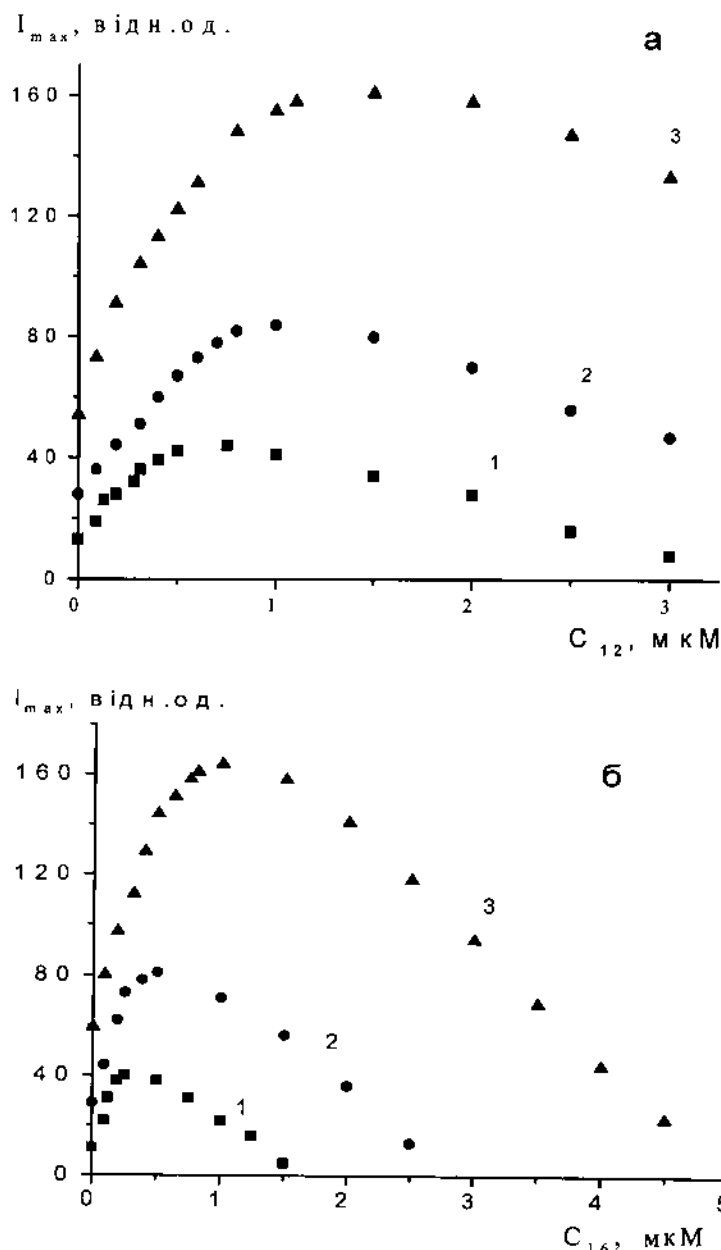


Рис. 2. Залежність хемілюмінесценції концентратів йонних асоціатів РVМо ГПК на фільтрах від концентрації C_{12} (а) і C_{16} (б). Концентрація фосфору: 1 — 0.4; 2 — 0.8; 3 — 1.6 мкг/л.

Вивчена ізомольярна серія ГПК — H_2L на прикладі РVМо ГПК. Розчин ГПК було замінено йонним асоціатом $[(C_{12})_4PVMo_{11}O_{40}]$ на фільтрі, до якого приливали різні концентрації H_2L . В двох серіях загальна молярна концентрація компонентів $[(C_{12})_4PVMo_{11}O_{40}] + [H_2L]$ складала $5 \cdot 10^{-6}$ та $1 \cdot 10^{-5}$ М. В обох випадках максимальна сума світіння спостерігалась при співвідношенні компонентів реакції 1:1, що свідчить про відновлення молекули ГПК однією молекулою H_2L . При відновленні ГПК авторами робіт [27, 28] зареєстровано наявність супероксид йон-радикалів $O_2^{\cdot-}$, проміжних сполук, методом електронного спінового резонансу.

На вимірюванні хемілюмінесценції на границі фаз тверде тіло—рідина ґрунтуються розроблені нами твердофазно-хемілюмінесцентні методики визначення Р, Аs, Si, Ge.

Досліджено вплив концентрації різних ПАР у водному розчині на утворення йонних асоціатів з гетерополікислотами РVМо, АsVМо, GeVМо, SiМо. Вивчено хемілюмінесценцію концентратів на сорбенті при приливанні люмінолу [16, 29]. Як приклад, на рис. 2 наведена залежність хемілюмінесценції з люмінолом ЙА РVМо ГПК на фільтрах від концентрації C_{12} та C_{16} у водному розчині. Подібні залежності отримані для ЙА гетерополікислот АsVМо, GeVМо, SiМо [29]. При збільшенні концентрації ПАР у розчині світіння концентратів на фільтрі збільшується, досягає максимальних значень і далі зменшується. При концентраційних умовах висхідних частин кривих залежності хемілюмінесценції концентратів від концентрації ПАР у розчині розраховано співвідношення $[ГПК]:[ПАР]$ методом зсуву рівноваги [30], утворюються електронейтральні йонні асоціати гетерополікислот, склад і добуток розчинності яких наведені в табл. 4.

В концентраційних умовах максимумів кривих відбувається практично повне осадження ГПК поверхнево-активною речовиною. При подальшому збільшенні концентрації ПАР спостерігається зниження хемілюмінесценції, обумовлене одночасним співосадженням

Т а б л и ц я 4

Визначення Р, As, Ge, Si концентруванням йонних асоціатів ГПК на паперовому фільтрі з хемілюмінесцентним детектуванням

Елемент	Аналітична форма **	Добуток розчинності	Інтервал концентрацій, мкг/л	Межа виявлення, мкг/л	Відн. ст. відхилення, % (n=5, P=0.95)	Заважаючий вплив	Час аналізу, хв
P	(ДДП) ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-34}$	0.06–1.7	0.02	14.3	Визн. 1 мкг/л Р заважають 1 мкг/л As, 100 мкг/л Si	25
As	(ТДП) ₄ AsVMo ₁₁ O ₄₀	$(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-30}$	0.06–3.5	0.02	14.5	Визн. 1 мкг/л As заважають 1 мг/л Si і 1 мкг/л Р	25 (з дистиляцією 40)
Ge*	(ЦТ) ₅ GeVMo ₁₁ O ₄₀	—	0.1–110	0.05	13.0	Визн. 6.7 мкг/л Ge заважають 2.6 мкг/л Si, 0.07 мкг/л As, 0.03 мкг/л Р	25 (з дистиляцією 40)
Si	(ЦТ) ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-33}$	0.07–10.0	0.07	15.0	Визн. 3 мкг/л Si заважають 0.3 мкг/л Р, 3 мкг/л Ge, 0.6 мкг/л As	22

* Визначення добутку розчинності утруднене у зв'язку з частковим співосадженням реагентів; ** ДДП — додецилпіридиній, ТДП — тетрадецилпіридиній, ЦТ — цетилтриметиламоній.

молібдату ПАР, більш розчинного, ніж ЙА. Молібдат ПАР практично не реагує з H₂L з виділенням світла і фізично блокує світіння ІА ГПК з ПАР. Сорбція йонних асоціатів в оптимальних умовах складає 99.0—99.5 %.

Отримані дані показують, що для однієї і тієї ж ГПК стійкість ЙА підвищується із збільшенням кількості вуглецевих атомів у ПАР.

Вибрані концентраційні умови реагентів для визначення Р, As, Si, Ge з використанням ПАР, запропоновані методики, хіміко-аналітичні характеристики яких наведено в табл. 4.

Розроблені методики використовуються для аналізу вод різної природи.

РЕЗЮМЕ. Исследованы хемилуминесцентные реакции в гетерогенных системах для определения ультрамикрочисел биологически активных анионов. Для определения хлорида, бромиды, йодида, хлората, бромата, иодата, нитрита, нитрата, хромата, гипохлорита, сульфида, сульфита использована реакционная газовая экстракция с хемилуминесцентным детектированием, для фосфора, мышьяка, кремния, германия — твердофазно-хемилуминесцентный анализ. Предел обнаружения — 0.02–0.1 мкг/л.

SUMMARY. For the determination of traces of biologically active anions chemiluminescence reactions in heterogeneous systems have been investigated. For the determination of chloride, bromide, iodide, chlorate, bromate, iodate, nitrite, nitrate, chromate, hypochlorite,

sulfide, sulfite chemical reaction — gas extraction with chemiluminescence detection has been used. Solid phase — chemiluminescence analysis was used for the determination of phosphorus, arsenic, silicon and germanium. Detection limit is 0.02—0.1 µg/L.

1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилуминесцентный анализ. -К.: Техніка, 1966.
2. Garcia-Campana A.M., Baeyens W.R.G. Chemiluminescence in analytical chemistry. -New York; Basel: Marcel Dekker, 2001.
3. Зуй О.В., Гончарук В.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 1. -С. 68—79.
4. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Химия и технол. воды. -1990. -12, № 1. -С. 29—42.
5. Pilipenko A.T., Zui O.V., Terletska A.V. // Fresenius' Z. Anal. Chem. -1989. -335, № 1. -Р. 45—48.
6. Калиниченко И.Е., Игольников В.Е. // Укр. хим. журн. -1973. -39, № 6. -С. 614—616.
7. Zui O.V., Terletska A.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351, № 2–3. -Р. 212—215.
8. Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1998. -20, № 6. -С. 592—597.
9. Зуй О.В. // Там же. -2000. -22, № 3. -С. 268—273.
10. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 443—451.
11. Zui O.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351, № 2–3. -Р. 209—211.
12. Пилипенко А.Т., Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 3. -С. 230—234.
13. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Там же. -1991. -13, № 9. -С. 847—851.
14. Зуй О.В. // Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвяч.

- 90-річчю чл.-кор. НАН України В.А. Назаренка: Тез. доп. -Ужгород, 1998. -С. 16.
15. Зуй О.В. // Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвяч. 100-річчю проф. М.П. Комаря: Тез. доп. -Харків, 2000. -С. 306.
 16. Zui O.V., Birks J.W. // Anal. Chem. -2000. -72, № 7. -Р. 1699—1703.
 17. Зуй О.В. // Хімія и технол. воды. -2004. -26, № 4. -С. 387—394.
 18. Зуй О.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2005. -№ 2. -С. 13—18.
 19. Osakai H., Himeno S., Saito A. // J. Electroanal. Chem. -1991. -302, № 1—2. -Р. 145—154.
 20. Луковская Н.М., Билоченко В.А. // Укр. хим. журн. -1977. -43, № 7. -С. 756—759.
 21. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. -Дніпропетровськ: ДДУ, 1995.
 22. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. -М.: Химия, 1971.
 23. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. / Пер. с англ. -Новосибирск: Наука, 1990.
 24. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. -М.: Наука, 1981.
 25. ГОСТ 18308-72. Метод определения содержания молибдена. -М.: Изд-во стандартов, 1984.
 26. Гончарук В.В., Зуй О.В., Максим В.И. // Хімія и технол. воды. -2003. -25, № 1. -С. 69—74.
 27. Fricke R., Ohlmann G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1986. -82, № 1. -Р. 273—280.
 28. Fricke R., Jerschke H.-G., Ohlmann G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1986. -82, № 1. -Р. 3491—3499.
 29. Зуй О.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 5. -С. 9—13.
 30. Bent H., French C. // J. Amer. Chem. Soc. -1941. -63. -Р. 568—572.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського
НАН України, Київ

Надійшла 10.05.2005

УДК 541.49:543.426:546.65

С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, А.В. Кирияк, И.И. Чеботарская

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Описаны разработанные способы повышения чувствительности и селективности люминесцентного определения лантанидов Sm, Eu, Nd, Yb в комплексах с перфтор-β-дикетонами, а также с сополимерами и полимерами, включающими их, за счет частичного устранения потерь энергии возбуждения. На примере комплексов Tb с производными пиразола найдена возможность одновременного устранения внутри- и межмолекулярных потерь энергии с увеличением интенсивности люминесценции от нескольких раз до двух порядков величины.

Спектроскопические свойства ионов лантанидов (Ln) делают их практически незаменимыми в качестве активаторов люминесценции при получении разнообразных материалов, применяемых в различных областях науки и техники. Это обуславливает необходимость разработки новых высокочувствительных методов определения микропримесей элементов этого ряда в материалах на их основе. Среди существующих методов определения индивидуальных Ln люминесцентный отличается высокой чувствительностью, а в ряде случаев — и селективностью, обусловленной их характеристичными линиями в спектре. В аналитической практике наиболее широко используется наблюдение люминесценции Ln в растворах их двойных или разнолигандных комплексных соединений с ор-

ганическими лигандами, содержащими донорные атомы О и N. При этом важно не только образование достаточно устойчивого соединения, но и наличие возможности переноса энергии с возбужденного триплетного T_1 -уровня лиганда на излучающий уровень иона Ln. Однако наблюдение интенсивной люминесценции Ln ограничивается потерями энергии возбуждения внутри и вне координационной сферы комплекса [1]. В значительной степени тушат люминесценцию Ln высокочастотные колебания ОН-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса (ОН-осцилляторы). Замена H_2O на D_2O [2], введение органических растворителей, вытесняющих молекулы воды из внутренней координационной сферы комплекса [3], использование ПАВ [4] приво-

© С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, А.В. Кирияк, И.И. Чеботарская, 2005

дит к заметному снижению внутримолекулярных потерь энергии (ВМПЭ). При этом практически отсутствовали исследования зависимости физико-химических свойств комплексов Ln от гидрофобности лигандов [5]. Не менее значителен вклад в снижение интенсивности свечения Ln также межмолекулярных потерь энергии (ММПЭ), вызванных тепловым (диффузионным) соударением молекул в растворе. Образование жестких структур, способствующих исключению ММПЭ, достигается при использовании полимерных лигандов, хелатообразующих сорбентов либо полимеризации мономерных комплексов, однако известны лишь единичные работы, в которых они нашли применение для повышения чувствительности определения Ln [6]. Помимо потерь энергии большие трудности при определении одних Ln в присутствии других возникают при наложении в спектре люминесценции полосы элемента-основы на аналитическую линию определяемого Ln [3].

В данной работе изложены найденные способы устранения внутри- и межмолекулярных потерь энергии, положенные в основу разработанных высокочувствительных и селективных люминесцентных методов определения одних Ln в высокочистых соединениях других, а также в оптических и люминесцентных материалах, горных породах и природных водах.

Исключение внутримолекулярных потерь энергии (ВМПЭ). В отличие от давно известных и общепринятых приемов исключения ВМПЭ, главным из которых является введение в комплекс второго лиганда, экранирование центрального иона Ln от тушащего действия ОН-осцилляторов может быть достигнуто также путем увеличения гидрофобности лиганда. Исследования показали, что в ряду фенильных и α -тиенильных производных ацетилацетона (АА) интенсивность, квантовый выход и время жизни люминесценции комплексов Ln с ними возрастают по мере увеличения во фторированном радикале (R_F) числа CF_2 -групп от CF_3 до C_8F_{17} (рис. 1). При этом установлено,

что комплексы Ln с перфтор- β -дикетонами ($R_F = C_6F_{13}, C_8F_{17}$) не содержат молекулы воды во внутренней координационной сфере. Изучение природы влияния R_F , проведенное спектроскопическими методами (электронными, ЯМР, ИК)

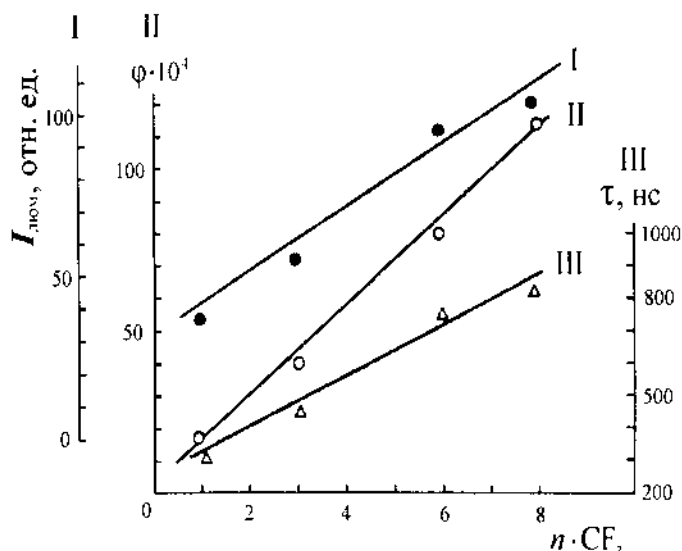


Рис. 1. Зависимость интенсивности (I), квантового выхода (II) и времени жизни (III) люминесценции комплексов Nd с фенильными производными ацетилацетона $F(CF_2)_nCOCH_2COC_6H_5$ от числа $-CF_2$ -групп во фторированном радикале.

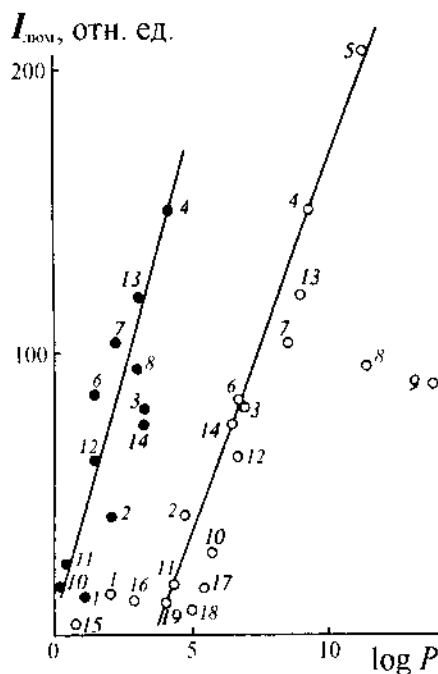


Рис. 2. Корреляция интенсивности люминесценции β -дикетонатов Eu с гидрофобностью лигандов ($\log P$): $\circ$ — эксперимент, система вода—толуол; $\square$ — расчет, система вода—октанол.

№	Дикетоны, $R_1-COCH_2CO-R_2$	
	R_1	R_2
1	CH_3	C_6H_5
2	CF_3	C_6H_5
3	C_3F_7	C_6H_5
4	C_6F_{13}	C_6H_5
5	C_8F_{17}	C_6H_5
6	CF_3OCF_2	C_6H_5
7	$CF_3O(CF_2)_2$	C_6H_5
8	$C_3F_7OCF(CF_3)$	C_6H_5
9	$CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)$	C_6H_5
10	CF_3	$C_{10}H_7$
11	CF_3	C_4H_5S
12	C_3F_7	C_4H_5S
13	C_6F_{13}	C_4H_5S
14	CF_3OCF_2	C_4H_5S
15	CH_3	CH_3
16	CF_3	CH_3
17	C_3F_7	CH_3
18	CF_3	CF_3
19	CF_3	$C(CH_3)_3$

Т а б л и ц а 1

Результаты определения Sm, Eu, Nd и Yb (%) в оксидах РЗЭ высокой чистоты ($n=3-5$; $P=0.95$)

Оксид Ln	Eu		Yb	
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
La ₂ O ₃	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.06	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.05
Ce ₂ O ₃	$(5.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3*}$	0.02	—	—
Pr ₂ O ₃	$(5.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.07	$(5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	0.04
Gd ₂ O ₃	$(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.06	—	—
Dy ₂ O ₃	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.08	—	—
Er ₂ O ₃	—	—	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.05
Tm ₂ O ₃	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.05	$(7.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.04
Lu ₂ O ₃	$(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	0.06	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.05
Y ₂ O ₃	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.02	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.03

Оксид Ln	Sm		Nd	
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
La ₂ O ₃	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.05	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.02
Ce ₂ O ₃	$(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2*}$	0.06	$(5.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-1*}$	0.08
Pr ₂ O ₃	$(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.07	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	0.02
Gd ₂ O ₃	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.07	$(5.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.04
Dy ₂ O ₃	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.06	—	—
Y ₂ O ₃	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.06	$(8.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	0.02

* Определено методом "введено-найдено".

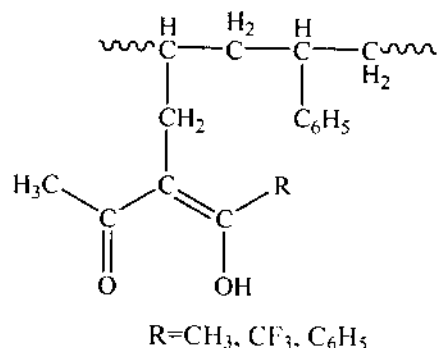
и расчетными методами молекулярной механики, показало, что в зависимости от числа CF₂-групп в R_F изменяются заряды на донорных атомах O в хелатном цикле, жесткость-мягкость и полярность связи с ними иона Ln (III), а также гидрофобность лиганда (log P), как это видно из рис. 2.

Эти факторы определяют и обеспечивают эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону Ln, хорошо экранируемого от тушащего действия молекул воды длинным фторалкильным радикалом. При использовании в анализе перфтор-β-дикетонатов Ln значительно повышена чувствительность определения таких контролируемых примесей, как Sm, Eu, Nd и Yb, в оксидах РЗЭ высокой степени чистоты (табл. 1). Пределы обнаружения, рассчитанные

по 3σ-критерию, составили 1·10⁻⁶ % Sm, 1·10⁻⁸ % Eu, 3·10⁻⁵ % Nd и 7·10⁻⁵ % Yb [7].

Исключение межмолекулярных потерь энергии (ММПЭ). Помимо замораживания растворов, приемом, нашедшим применение в практике анализа, является закрепление тем или иным способом комплексов определяемого элемента на (в) твердой матрице, в качестве которой могут быть оксиды или соли тяжелых металлов, цеолиты, полимеры, в том числе модифицированные лигандами. Комплексы Ln с сополимерами (СП), содержащими фрагменты β-дикетона с разной частотой их расположения в полимерной цепи, занимают промежуточное положение между растворами β-дикетонатов Ln и их сорбатами на твердых матрицах.

Исследования показали, что сополимер (метилметакрилат, стирол), содержащий β-дикетонный фрагмент (производное АА) с арильным заместителем (фенил), лучше, чем алкильные заместители (-CH₃, -CF₃) экранирует ион Ln от ОН-осцилляторов. Плотность расположения в боковых цепях хелатообразующих группировок определяется соотношением β-дикетон : стирол (ММА) = 1:1; 1:2 или 1:5.



На примере комплексов Eu с бензоилацетоном (БА), спектры люминесценции которых приведены на рис. 3, видно, что в результате сорбции комплекса на ПММА интенсивность свечения Eu возрастает в 27 раз, а при комплексообразовании с сополимером — в 53 раза [8].

Благодаря "закреплению" ионов Ln в цепи сополимера в местах расположения β-дикетонных фрагментов и отдалению таким образом друг от друга определяемого элемента и элемента-основы, оказалось возможным на два порядка величины и более понизить предел обнаружения Eu в оксидах Ln — сильных тушителей люминесценции, таких, как Ce, Pr, Nd и Ho (табл. 2).

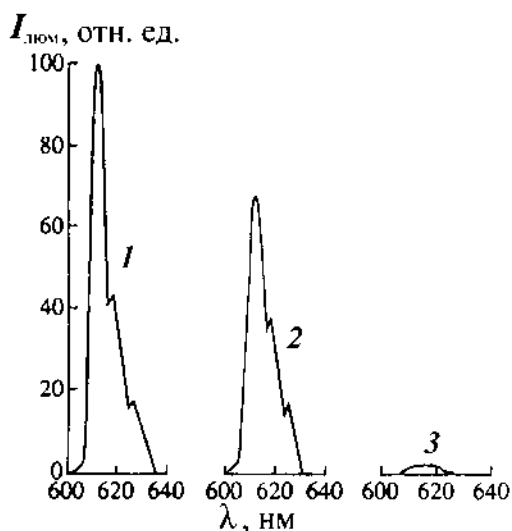


Рис. 3. Спектры люминесценции иона европия ($\lambda_{\text{макс}} = 612$ нм, переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$): 1 — соединение с сополимером аллил-фенил-ацетилацетон (БА): ММА=1:5; 2 — сорбат $\text{Eu}(\text{BA})_3$ на ПММА; 3 — раствор комплекса $\text{Eu}(\text{BA})_3$. $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{BA}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{СП}} = 0.2$ мг/мл.

Полностью исключаются межмолекулярные потери энергии при сорбции комплекса на твердой матрице. За счет жесткого и "раздельного" закрепления на поверхности сорбента определяемого и мешающего элементов, при котором в значительной степени снижается их взаимное влияние, возможно уменьшение концентрации элемента-основы [9]. Это позволило разработать высокочувствительный и селективный метод определения Eu в оксиде Sm высокой степени чистоты с пределом обнаружения на два порядка величины ниже по сравнению с существующими методиками (твердая подложка — фосфат циркония).

Т а б л и ц а 2

Результаты определения содержания европия (%) в оксидах лантанидов — тушителей люминесценции ($n=5$; $P=0.95$)

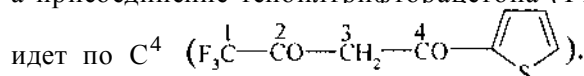
Анализируемый объект	Сополимер	Найдено Eu, $n \cdot 10^3$, %	S_r	Предел обнаружения Eu, %	
				в данной работе	в работе [3]
Ce_2O_3	БА-стирол (1:5)	2.6 ± 0.1	0.05	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Pr_2O_3	ТФА-стирол (1:2)	3.1 ± 0.2	0.05	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Nd_2O_3	ТФА-стирол (1:2)	3.0 ± 0.2	0.06	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Ho_2O_3^*	БА-стирол (1:5)	1.23 ± 0.03	0.03	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

* Определено методом "введено-найденно".

ющими методиками (твердая подложка — фосфат циркония).

Анализируемый объект	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	Предел определения Eu
Sm_2O_3	$(4.96 \pm 0.24) \cdot 10^{-4}$ %	0.05	$1 \cdot 10^{-5}$ %

Исследования показали, что использование полимерного сорбента ПММА возможно в двух вариантах — сорбция иона Ln из водного раствора с дальнейшей обработкой сорбата раствором лиганда или извлечение Ln сорбентом, модифицированным лигандом [10]. Согласно данным спектров ЯМР C^{13} , ионы Ln координируются с карбонильным кислородом ММА, а присоединение теноилтрифторацетона (ТТА)



Сорбционная емкость ПММА, модифицированного ТТА, по Eu составляет 9 мг/1 г сорбента. С использованием его определено содержание Eu в природных водах (табл. 3). Нижняя граница определяемых содержаний Eu разработанным сорбционно-люминесцентным методом составляет $1 \cdot 10^{-12}$ мкг/мл.

Одновременное исключение внутри- и межмолекулярных потерь энергии. Наиболее наглядно это может быть продемонстрировано на комплексах Ln с лигандами, характеризующимися небольшой объемностью, гидрофобностью и соответственно невысокой интенсивностью люминесценции соединений при том же соотношении компонентов в комплексе Ln : Lig = 1:3, как с β -дикетонами. Так, в ранее не изученных соединениях Tb с пиразол-5-карбоновыми кислотами, которые нашли применение как метчики биомолекул, ионы Ln координируются с атомами N пиразольного кольца и O карбоксигруппы.

При этом заместители в положениях 1 и 3 по-разному экранируют ион Ln от тушащего действия молекул воды во внутренней координационной сфере комплекса. Это определяет разную степень увеличения интенсивности люминесценции комплексов Tb при вытеснении H_2O таким высокодонорным растворителем, как ДМСО, который при концентрации 50 % об. полностью вытесняет молекулы воды из внутренней и внешней координационной сферы комплекса [10, 11]. Для устранения межмолекулярных потерь энергии про-

Т а б л и ц а 3

Результаты сорбционно-люминесцентного определения европия в водах ($n=6$, $P=0.95$)

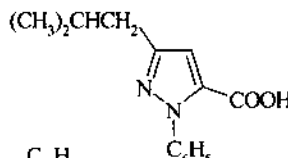
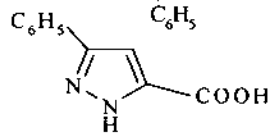
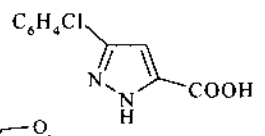
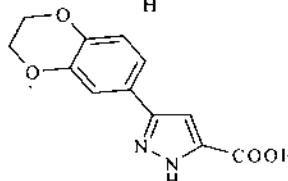
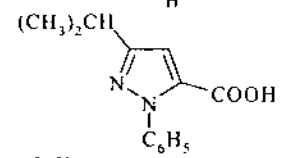
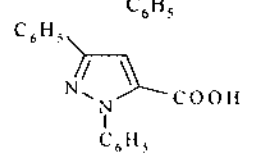
Проба воды	Европий		
	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
Бидистиллированная	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$(1.05 \pm 0.03) \cdot 10^{-11}$	0.039
Морская (Одесский залив Черного моря)	"	$(6.20 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	0.033
Питьевая (р. Днестр)	"	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$	0.041
Дождевая	"	$(8.90 \pm 0.07) \cdot 10^{-8}$	0.040
Минеральная "Куяльник"	"	$(5.05 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$	0.037

водилась сорбция комплекса как из водного, так и H_2O —ДМСО (50 % об.) раствора на ПММА. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Во сколько раз увеличивается интенсивность люминесценции Tb при исключении внутримолекулярных потерь энергии при наблюдении его свечения в растворе, содержащем ДМСО, и после сорбции из него комплекса на ПММА, показывают соотношения I_2/I_0 и I_3/I_1 соответственно, значения которых близки между собой. Насколько возрастает интенсивность люминесценции Tb в результате устранения межмолекулярных потерь энергии при сорбции комплексов

Т а б л и ц а 4

Изменение интенсивности люминесценции пиразолкарбоксилатов Tb при исключении внутри- (ВМПЭ) и межмолекулярных (ММПЭ) потерь энергии ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ДМСО} = 50$ % об.)

Лиганд	$I_{\text{люм}}$, отн. ед. ($\lambda_{\text{люм}}=545\text{ нм}$)				Увеличение I (n раз)				
	H_2O		$\text{H}_2\text{O—ДМСО}$						
	I_0 (p - p)	I_1 (ПММА)	I_2 (p - p)	I_3 (ПММА)	I_2/I_0	I_3/I_1	I_1/I_0	I_3/I_2	I_3/I_0
	18	271	27	490	1.5	1.8	14.2	16.3	27.2
	12	210	28	420	2.3	2.0	17.5	15.0	35.0
	23	300	50	570	2.2	1.9	13.0	11.4	24.8
	126	360	165	480	1.3	1.3	2.9	2.9	3.8
	15	540	49	1260	3.2	2.3	36.0	25.7	84.0
	17	1050	62	1860	3.6	1.3	60.0	30.0	100

на ПММА, как из водного раствора, так и содержащего ДМСО, видно из соотношений I_1/I_0 и I_3/I_2 , величины которых тоже сопоставимы, но в последнем случае они ниже за счет того, что при сорбции комплекса из раствора H_2O —ДМСО (50 % об.) уже устранены внутримолекулярные потери энергии (I_3). Отношение последней величины к исходной — интенсивности люминесценции водного раствора комплекса (I_3/I_0) — определяет эффективность одновременного исключения внутри- и межмолекулярных потерь энергии. Этот показатель выше (24.8—100 раз), когда ион Tb менее экранирован от тушащего действия молекул воды (табл. 4, № 1–3, 5, 6) и невысок (3.8 раза) при наличии объемного заместителя в положении 3 (№ 4).

Таким образом, разработанными способами может быть повышена не только чувствительность, но и селективность определения Ln, что особенно важно в случае их взаимного тушащего действия.

РЕЗЮМЕ. Описані розроблені способи підвищення чутливості та селективності люмінесцентного визначення лантанідів Sm, Eu, Nd та Yb в комплексах з перфтор- β -дикетонами, сополімерами та полімерами, які містять β -дикетон, шляхом часткового виключення втрат енергії збудження. Одночасне виключення внутрішньо- та міжмолекулярних втрат енергії показано на комплексах Tb з похідними піразола.

SUMMARY. The elaborating ways for increasing of the sensitivity and selectivity of luminescence determination

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

of the Sm, Eu, Nd and Yb in complexes with perfluoro- β -diketones, copolymers and polymers containing β -diketone by partial exception of excitation energy losses was described. The exception of intra- and intermolecular energy losses simultaneously was showed on the complexes Tb with pyrazole derivatives.

1. Ермолаев В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. -1995. -62, № 1. -С. 22—27.
2. Hall C.D., Sharpe N.W. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. -1990. -52, № 1. -Р. 363—365.
3. Полуэтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
4. Morin M., Bador R. // Anal. Chim. Acta. -1989. -219, № 1. -Р. 67—77.
5. Целик Е.И., Полуэтов Н.С. // Журн. аналит. химии. -1984. -39, № 12. -С. 2200—2202.
6. Шеррингтон Д. // Успехи химии. -1991. -60, № 7. -С. 1494—1512.
7. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -52, № 9. -С. 939—943.
8. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Там же. -2000. -55, № 7. -С. 754—759.
9. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Там же. -2004. -59, № 3. -С. 280—284.
10. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Герасименко Г.И. и др. // Там же. -1993. -48, № 1. -С. 65—72.
11. Борина А.Ф. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 7. -С. 1969—1701.
12. Девятков Ф.В., Сафина В.Ф., Сальников Ю.И. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. -1990. -33, № 8. -С. 59—61.

Поступила 13.05.2005

УДК 543.42

А.А. Пупышев

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Обоснован и предложен механизм действия неорганических химических модификаторов в графитовой печи, основанный на образовании индивидуальных химических соединений и разбавленных конденсированных растворов. Механизм учитывает термохимическое взаимодействие аналита, химического модификатора, матрицы пробы, материала поверхности атомизатора и компонентов газовой атмосферы на стадиях сушки пробы, пиролиза и атомизации элементов. Предложена модель термохимических процессов. Количественные расчеты проводятся методом равновесного термодинамического моделирования. Приведены примеры моделирования действия химических модификаторов в графитовой печи.

© А.А. Пупышев, 2005

Способ химической модификации, заключающийся в изменении химического состава системы аналит—матрица пробы—поверхность атомизатора или испарителя—атмосфера атомизатора, чрезвычайно широко применяется сейчас в методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) элементов в графитовой печи [1] и находит использование для металлических атомизаторов [2]. Способ наиболее часто реализуется введением химически активных добавок совместно или раздельно с пробой перед ее термической обработкой на стадиях сушки и пиролиза, а также изменением химического состава поверхности атомизатора (испарителя) или заменой инертной атмосферы атомизатора на химически активную.

Химическая модификация в ЭТААС позволяет решать различные практические проблемы анализа [1], но наиболее часто применяется для повышения температуры стадии пиролиза (для термостабилизации на стадии пиролиза) легколетучих элементов (As, Bi, Cd, Ga, Hg, In, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl и Zn) в пробах различного матричного состава. Использование химической модификации сейчас является фактически обязательным условием реализации ЭТААС и широко применяется в атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электрохимическим испарением проб.

Экспериментальные особенности действия неорганических химических модификаторов (ХМ), применяемых в ЭТААС наиболее часто, изучены очень подробно и установлено [1, 3], что:

- ХМ, аналит и матрица пробы проникают на некоторую глубину в пиролитическое покрытие графитовой печи, то есть имеют с ней тесный химический контакт;

- материал поверхности графитовых и металлических атомизаторов активно участвует в термохимических процессах, взаимодействуя с ХМ, аналитом и матрицей пробы;

- ХМ, аналит и компоненты матрицы могут образовывать межслойные соединения (intercalation compounds) с графитом атомизатора;

- ХМ при термохимическом преобразовании в атомизаторе образуют собственные тугоплавкие соединения;

- эффективность действия ХМ зависит от его количества: обязательно необходим значительный избыток ХМ по отношению к аналиту (от 1000:1 до 100000:1);

- лучшую сравнительную эффективность среди однотипных ХМ обеспечивают модификаторы с меньшей молекулярной массой;

- наиболее благоприятно применение смешанных ХМ (например, смеси нитратов палладия и магния, используемой часто в аналитической практике и считающейся сейчас фактически универсальным ХМ для множества реальных сочетаний аналит—матрица пробы);

- действие ХМ проявляется на всех стадиях температурно-временной программы атомизации (высушивание пробы, пиролиз, атомизация и очистка печи);

- при использовании ХМ изменяются температуры стадии пиролиза и атомизации элементов, форма и величина аналитических сигналов и др.

К настоящему времени выполнено огромное количество работ по практическому применению ХМ и изучению процессов их воздействия на аналит и матрицу пробы. В качестве предполагаемых основных механизмов действия неорганических ХМ по отношению к аналиту различными исследователями были предложены:

- адсорбция (поглощение вещества поверхностью твердых тел);

- окклюзия (поглощение одного вещества объемом жидкого или твердого другого вещества);

- создание активных мест на поверхности атомизатора;

- катализ (изменение скорости протекания химических реакций);

- образование термически стабильных карбидов, оксидов, межслойных, интерметаллических или других индивидуальных химических соединений;

- образование твердых растворов на условиях изоморфизма.

Для каждого из этих механизмов отмечено наличие существенных противоречий с указанными выше отдельными экспериментальными особенностями действия неорганических ХМ [1, 3—8]. Все предложенные механизмы имеют описательный качественный характер, не позволяющий проводить количественную оценку эффективности действия ХМ в конкретных системах аналит—матрица пробы, надежно сопоставлять ХМ между собой и прогнозировать действие ХМ для возникающих аналитических задач. Однако необходимо отметить, что для механизма образования твердых растворов между аналитом и ХМ при условии изоморфизма сделана попытка получить некоторые количе-

ственные теоретические оценки эффективности действия оксидных ХМ [4]. Но это направление не получило должного развития из-за крайней ограниченности справочной информации о свойствах изоморфных твердых растворов, а также многочисленных случаев противоречия с экспериментом, когда для пар анализ — ХМ изоморфизм не соблюдается, а эффективность действия ХМ является очень высокой [1].

Рассеяние экспериментальной информации по применению ХМ во множестве публикаций, ее противоречивость, отсутствие должной научной систематизации этой информации и критического сопоставления фактов, а также невозможность количественного теоретического описания наблюдаемых явлений при химической модификации (в первую очередь — по температурам стадий пиролиза и атомизации, эффективности действия ХМ, оптимальному химическому составу системы) и прогнозирования действия ХМ для новых типов проб вынуждают аналитиков подбор ХМ для конкретной аналитической системы анализ — матрица пробы вести только экспериментально, перебирая многие варианты, ориентируясь на собственные интуицию и опыт. При таком подходе практически невозможно эффективно обучать аналитиков овладению этим мощным аналитическим приемом. Поэтому востребованы дальнейшие попытки количественного теоретического представления механизма действия ХМ с учетом накопленной экспериментальной информации.

По нашему мнению, при описании, изучении и прогнозировании действия неорганических ХМ при ЭТ ААС необходимо исходить из следующих основополагающих принципов:

- механизм действия ХМ основан на обычных термохимических процессах, известных для рассматриваемых компонентов систем при их реальных количественных соотношениях, и не требует привлечения к рассмотрению каких-либо экзотических теорий;

- специфичность действия ХМ определяется соотношением термодинамических свойств ХМ и остальных компонентов систем анализ — матрица пробы — материал поверхности атомизатора (испарителя) — атмосфера атомизатора;

- необходим точный учет исходного качественного и количественного химического состава термодинамических систем, реализуемых в атомизаторах (испарителях);

- обязательным является рассмотрение всех потенциально возможных химических взаимо-

действий между компонентами этих систем в реальных температурных диапазонах (в том числе образование различных индивидуальных химических соединений и конденсированных, то есть жидких и твердых, растворов) и учет открытости систем (потери части компонентов пробы на отдельных стадиях атомизации);

- изменение температурной зависимости парциального давления паров анализа в присутствии матрицы или/и ХМ, по сравнению с температурной зависимостью для чистого анализа, может служить показателем образования конденсированного раствора или/и индивидуального химического соединения для анализа;

- найденные условия количественного описания термохимического поведения систем анализ — матрица пробы — материал поверхности атомизатора (испарителя) — атмосфера атомизатора должны быть едиными для любых составов систем (то есть для различных анализов и матриц проб, ХМ, материалов поверхности атомизатора и их атмосферы).

Для реализации этих принципов, по нашему мнению [9], наиболее подходит метод равновесного термодинамического моделирования (ТДМ), заключающийся в анализе термохимического поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы на основе расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме термодинамического потенциала системы (максимизация энтропии или минимизация энергии Гиббса) [10]. Расчет полного состава системы ведется именно с учетом возможности присутствия всех потенциально вероятных в равновесии индивидуальных веществ и образования конденсированных растворов.

Основные принципы метода ТДМ достаточно хорошо известны [10, 11]. Однако применение метода к реальному процессу обязательно требует создания адекватной модели, отвечающей принципам равновесного ТДМ, — выбор границ термодинамической системы и доказательство применимости к ней условий равновесия; определение исходного качественного и количественного состава компонентов системы; создание банка данных термодинамических характеристик, учитываемых в расчетах индивидуальных веществ; выбор задаваемых термодинамических параметров и др. Создание такой обоснованной равновесной модели для неравновесной системы электротермического атомизатора потребовало достаточно многих усилий.

В работе [12], целиком посвященной выбору методических условий ТДМ в графитовой печи для простых систем аналит—материал поверхности атомизатора—атмосфера атомизатора, нами впервые было предложено разбивать неравновесную систему графитовой печи на ряд квазиравновесных термодинамических подсистем, соответствующих последовательным стадиям термического преобразования пробы в атомизаторе. В первую очередь рассматривались стадии пиролиза, протекающая на поверхности графитовой печи, и стадии атомизации — в газовой фазе печи. Для подсистемы на поверхности печи было предложено рассмотрение "толстого" слоя пробы, состоящей из двух зон, контактирующих и не контактирующих с материалом поверхности атомизатора. Суперпозиция термохимических процессов в этих двух зонах должна определять наблюдаемые итоговые явления на стадии пиролиза и начальном периоде стадии атомизации аналита. Для каждой подсистемы и выделяемых зон в работе [12] были определены исходные количественные соотношения компонентов.

Для подсистемы газовой фазы печи при атомизации элементов было обосновано [12] применение в расчетах реальных количеств аналита и защитного газа (аргона), заполняющего графитовую печь (режим "газ-стоп"). При этом необходимо задавать реальный примесный состав аргона, определяющий количество кислорода (в виде O_2 и H_2O) в атомизаторе. Для задания количества углерода в этой подсистеме впервые было предложено просто руководствоваться табличным парциальным давлением углерода в зависимости от температуры. После введения корректировки на количество аргона, заполняющего графитовую печь при данной ее температуре, этот универсальный способ задания исходного химического состава подсистемы был успешно применен для изучения температурной зависимости эффективности атомизации 33 элементов в графитовой печи [13] в сопоставлении с экспериментом других авторов, а также для исследования ионизации элементов в графитовой печи [14].

При определении исходного состава термодинамической подсистемы на поверхности атомизатора мы, как и другие исследователи, столкнулись с неопределенностью количественного соотношения аналит : материал поверхности атомизатора : атмосфера [12]. Нами было показано, что для зоны контакта пробы с гра-

фитом атомизатора печи можно руководствоваться молярным соотношением аналит : углерод = (0.1—1.0). Установлено, что при молярном соотношении аналит : аргон = (10.0—1.0) при моделировании получаются температуры кипения оксидов аналитов, весьма близкие к справочным данным для атмосферного давления. К подобному значению соотношения изучаемая система : аргон пришли и авторы метода ТДМ [10], рассматривающие обычно только реальные макроскопические системы металлургических процессов. В этом случае давление пара жидкости равно внешнему давлению вблизи ее поверхности и резко уменьшается с расстоянием. Рекомендованное последнее расчетное соотношение описывает, таким образом, состояние термодинамической системы с объемом газовой фазы, в котором создается давление насыщенного пара веществ изучаемой системы.

Накопленный нами опыт ТДМ для множества простых систем аналит—материал поверхности атомизатора—атмосфера атомизатора в приложении к открытым и полужакрытым электро-термическим атомизаторам был обобщен в работах [15, 16] при сопоставлении с многочисленными экспериментальными данными. Принцип суперпозиции термохимических процессов из двух зон "толстого" слоя пробы успешно оправдал себя при описании условий определения фтора с использованием графитовой печи (полужакрытый атомизатор) и графитового стержня (открытый атомизатор) по спектру поглощения молекулы AlF [17]. Использование двухзонной модели для графитовой печи также позволило определить индивидуальные формы элементов, получающиеся в конце стадии пиролиза, и рассчитать для 43 элементов [18] теоретические температуры этой стадии, соответствующие заданному уровню потерь определяемого элемента. При этом было найдено, что между экспериментальными и теоретическими значениями температур стадии пиролиза наблюдается с хорошим коэффициентом корреляции линейная связь, но теоретические температуры оказались существенно выше экспериментальных, что было в то время объяснено отсутствием учета кинетики протекания химических процессов на стадии пиролиза.

Однако все указанные выше работы практически относились к описанию термохимического поведения аналита в пробах без матрицы и ХМ, хотя и в этом случае было решено много вопросов. Необходимо было расширение дей-

ствия модели и на более сложные реальные системы, содержащие матрицу пробы и ХМ.

В работе [19] для изучения условий определения примесных элементов в NaCl ТДМ впервые было применено при описании термических процессов на стадии сушки пробы. Это позволило количественно проследить трансформацию матрицы и аналитов (Al, Ba, Co, Cu и Pb) в присутствии HNO_3 , используемой в качестве ХМ. При рассмотрении стадии пиролиза с учетом реальных соотношений трансформированных форм аналитов и матрицы пробы с помощью ТДМ было изучено их термическое взаимодействие с образованием возможных индивидуальных соединений и конденсированных растворов, что осложняет дальнейший ход анализа. Образование конденсированных растворов аналит—матрица пробы является естественным химическим поведением многоэлементной системы. При таком подходе моделирования учитывается, что сама матрица пробы и ХМ могут являться "растворителем" для примесных элементов.

При исследовании действия неорганических ХМ в работе [8] впервые была обоснована и рассмотрена возможность образования между аналитом и ХМ не только индивидуальных химических соединений, но и ограниченных разбавленных конденсированных растворов, содержащих и сохраняющих аналит до высоких температур стадии пиролиза. Раствор считается разбавленным, когда один компонент (избыток ХМ) находится в системе в существенно преобладающем количестве по сравнению с другим компонентом (аналитом). Для образования ограниченных разбавленных растворов не требуется выполнение жестких условий изоморфизма, растворение примесей в чистых веществах термодинамически выгодно и в природе и технике наблюдается повсеместно [8, 20]. Теория ограниченных разбавленных конденсированных растворов в термодинамике разработана достаточно подробно, а программы расчета многокомпонентного гетерогенного высокотемпературного равновесия (например, [10, 21]) позволяют учитывать образование таких растворов.

Расчеты [8] для определяемого элемента Se в присутствии палладиевого и магниевого ХМ (азотнокислые соли) показали возможность образования индивидуальных соединений ХМ с Se и разбавленных конденсированных (верхний индекс "с") растворов оксидного (на основе PdO^c и MgO^c) и металлического (на основе

Pd^c) типа, что повышает термостабилизацию Se в графитовой печи. Расчетная температура стадии пиролиза Se повышается с ростом молярного соотношения ХМ : аналит. Индивидуальный палладиевый ХМ, согласно расчетам, является более эффективным, чем магниевый, особенно в случае предварительного восстановления палладия и селена до элементарного состояния. Преимущество смешанного палладий-магниевого ХМ перед индивидуальными заключается в термостабилизации селена в двух зонах слоя пробы с одновременным образованием разбавленных конденсированных растворов оксидного и металлического типа.

Расчеты по термостабилизации селена никелевым ХМ (нитрат никеля) показали [22] возможность образования NiSeO_3^c , различных селенидов никеля ($\text{NiSe}_{1,05}^c$, $\text{NiSe}_{1,143}^c$, $\text{NiSe}_{1,25}^c$, $\text{NiSe}_{1,43}^c$ и NiSe_2^c), а также разбавленных конденсированных растворов на основе оксида и металлического никеля, что объясняет повышение термостабилизации селена на стадии пиролиза в двух зонах слоя пробы. Так же, как и в случае палладий-магниевого ХМ, можно рассчитать отдельный вклад в термостабилизацию аналита образования индивидуальных химических соединений и разбавленных конденсированных растворов.

Подобные расчеты были выполнены для аналита Te в присутствии магниевого, палладиевого и смешанного ($\text{Pd} + \text{Mg}$) ХМ, а также различных платиноидов, используемых в качестве ХМ [23]. Эти расчеты, в частности, подтвердили более эффективное действие ХМ с меньшей молекулярной массой, так как при использовании одинаковой дозировки (по массе) различных ХМ в графитовую печь для ХМ с меньшей молекулярной массой получается большее молярное соотношение ХМ : аналит, что обеспечивает лучшую термостабилизацию аналита разбавленным конденсированным раствором на основе ХМ в металлической форме.

Таким образом, предложенная модель позволила описывать основные наблюдаемые экспериментально закономерности поведения аналитов в присутствии распространенных неорганических ХМ оксидного и металлического типа (ХМ при термодеструкции в графитовой печи образуют, соответственно, оксиды и металлы). Однако получаемые расчетные температуры стадии пиролиза и атомизации элементов в присутствии ХМ оказывались, как и в случае теоретического определения температур стадий

пиролиза аналитов в безматричных растворах [18], на сотни градусов выше, чем обычно наблюдаемые экспериментально температуры.

Изучение нескольких сотен публикаций по экспериментальному определению температур стадий пиролиза и атомизации As, Se, Te и Pb (в чистых и матричных пробах, в присутствии и отсутствии ХМ) показало, что даже для идентичных (по литературным данным) экспериментов расхождение температур стадий достигает от 200 до 500 °С и более [24]. Отсюда следует, что точное количественное совпадение модельных расчетов с определенным экспериментом может быть только случайным. Однако, по нашему мнению, правильно рассчитанные кривые пиролиза и атомизации элементов должны соответствовать экспериментально наблюдаемому среднему диапазону температур этих стадий и отражать учитываемые параметры эксперимента (дозировка аналита, матрицы и ХМ, их химические формы, степень взаимодействия с материалом атомизатора и др.).

В качестве серьезной критики термодинамического подхода к изучению термохимических процессов в графитовой печи неоднократно приводился аргумент, что справочные, в том числе и термодинамические параметры индивидуальных веществ, определены для их больших количеств и не применимы для реальных ультрамалых дозировок аналитов при ЭТ ААС [25]. Однако необходимо помнить, что обычно определяемый нанограммовый и даже пикограммовый диапазон содержания аналитов в графитовой печи является существенно большим (практически на 10 порядков величины), чем масса отдельных атомов или атомных кластеров (10^{-22} — 10^{-20} г) [3]. Следовательно, речь идет только о некорректности термодинамической модели.

Тщательное изучение экспериментальных данных, выполнение множества расчетов и сопоставление их с экспериментом показало, что общепринятый способ задания при ТДМ соотношения проба : атмосфера атомизатора = (10—1) не приемлем для условий ЭТ ААС в графитовой печи. Это обусловлено тем, что объем слоя насыщенного пара над веществом оказывается соизмеримым или даже может превосходить объем графитовой печи. Следовательно, при ТДМ термохимических процессов, протекающих на поверхности атомизатора (сушка, пиролиз, начальный период атомизации), необходимо задавать не только реальные со-

держания компонентов пробы и ХМ, но и количество аргона, протекающего через печь за время осуществления стадии (30—40 с): $\sim (1—5) \cdot 10^{-3}$ моль при обычных скоростях внутреннего потока газа на этих стадиях (200—300 мл/мин). Дальнейшие результаты приведены здесь с учетом данного количества аргона в графитовой печи.

Для иллюстрации работоспособности скорректированной модели нами выполнены расчеты [26, 27] по изучению термохимического поведения 0.2 мкг (введение в виде H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, Ag_2SO_4 , $ZnSO_4$) и 5—70 нг серы (аналит) в графитовой печи в присутствии палладиевого (раствор $Pd(NO_3)_2$) и германиевого (раствор Ge в 2 %-м КОН) ХМ [28, 29]. Результаты расчетов количественно подтверждают температурные зависимости разложения различных соединений серы в графитовой печи, вид и степень газообразных потерь серы, возможность частичной задержки серы в слоях углерода до высоких температур, термостабилизацию серы на стадии пиролиза за счет образования индивидуальных соединений и разбавленных конденсированных растворов при взаимодействии с палладием или калием, но не с германием. Подтверждены данные [30] о том, что КОН является более эффективным ХМ для серы, чем KCl и KNO_3 .

Весьма интересным и необходимым представляется сопоставление результатов ТДМ и эксперимента по термохимическому поведению матриц проб в графитовой печи. Однако таких экспериментальных данных очень мало. Наиболее информативной можно считать только работу [31], где методом ионной хроматографии определены потери в графитовой печи составляющих следующих матриц проб: NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$ и $CaSO_4$. Наши расчеты, выполненные в последнее время, показывают, что последовательное рассмотрение термохимических преобразований указанных матриц на стадиях сушки и пиролиза, а также суперпозиция процессов для зонной модели слоя пробы на поверхности атомизатора при пиролизе позволяют получать количественное совпадение по температурной эффективности потерь в газовую фазу графитовой печи основных составляющих матриц (катиона и аниона). Расчетное поведение Pb (аналит) в присутствии данных матриц или добавлении смешанного ХМ (Pd + Mg) на стадии пиролиза количественно очень близко сов-

падает с экспериментальными данными [31] при учете возможности образования разбавленных конденсированных растворов, включающих в свой состав аналит, ХМ и компоненты матрицы пробы.

Таким образом, сформировавшаяся к настоящему времени модель действия ХМ при ЭТААС, реализуемая методом ТДМ, базируется на следующих допущениях:

- в неравновесной термодинамической системе графитовой печи можно выделить квазиравновесные подсистемы, соответствующие основным стадиям термохимического преобразования пробы и ХМ;

- проба с матрицей и ХМ на поверхности атоизатора (испарителя) представляет собой достаточно "толстый", по сравнению с параметрами кристаллической решетки, слой, в котором нижняя зона контактирует и химически взаимодействует с материалом поверхности, а верхняя — нет;

- состав выделяемых в графитовой печи подсистем соответствует реальным соотношениям компонентов, причем для зоны пробы, контактирующей с материалом поверхности атоизатора, принимается соотношение углерод : проба, равное 10;

- термохимические процессы в каждой из этих подсистем рассматриваются в строгой последовательности преобразований компонентов пробы и ХМ — сушка (раствор), пиролиз и начальный период атомизации (сухой остаток), конечный период атомизации (газовая фаза атоизатора); конечный конденсированный равновесный состав предыдущей подсистемы является исходным составом для последующей подсистемы;

- аналит равномерно распределен в зонах "толстой" пробы с матрицей и ХМ;

- между всеми компонентами подсистем (аналит, матрица пробы, материал поверхности атоизатора или испарителя, атмосфера атоизатора) возможны любые химические реакции, вероятность осуществления которых определяется термодинамическими характеристиками составляющих системы, с образованием индивидуальных веществ и ограниченных разбавленных конденсированных растворов;

- на стадиях сушки, пиролиза и в начальном периоде стадии атомизации аналит входит в состав разбавленных конденсированных растворов на основе соответствующих соединений матрицы и/или химических модификаторов (соли,

оксиды, карбиды, металлы и др.);

- возможность образования межслойных соединений с графитом в первом приближении можно также рассматривать как образование разбавленного раствора на основе графита;

- аналит испаряется из индивидуального соединения или/и разбавленного конденсированного раствора и покидает место испарения преимущественно конвективным путем;

- зависимость скорости потери аналита от концентрации аналита в индивидуальном соединении или разбавленном конденсированном растворе с ХМ и/или матрицей пробы пропорциональна равновесному давлению паров аналита над смесью и его концентрации.

Для ТДМ термохимических процессов с участием ХМ, по нашему мнению, хорошо подходят программы расчетов многокомпонентного высокотемпературного равновесия HSC [21] (возможность изучения процессов в растворах на стадии сушки пробы и обширный банк термодинамической информации для конденсированных веществ) и АСТРА [10] (удобна для расчетов газовой фазы и задания различных конденсированных растворов, взаимосогласованный банк термодинамической информации ИВТАНТЕРМО). Но для подобных расчетов могут быть использованы и аналогичные программы MTDATA, THERDAS, THERMOCALC, THERMODATA, FAST, MANLABS, CRIPPO или др. [10] с собственными банками термодинамических данных индивидуальных веществ в диапазоне температур 20—3000 °С. Предварительно по этим справочным банкам оценивается полнота учитываемых в расчетах индивидуальных веществ. Расчет полного равновесного химического состава подсистемы с использованием современных компьютеров осуществляется за несколько секунд.

Обычно расчеты химического состава выделенных подсистем в общем случае проводят для атмосферного давления с шагом по температуре 50—200 °С. Для определения возможности образования конденсированных растворов и их состава первоначально расчеты равновесия осуществляют при условии, что каждое конденсированное вещество образует в рассматриваемом температурном интервале отдельную фазу. Затем, при учете образования идеальных конденсированных растворов, принимается, что оксиды, как родственные по свойствам вещества, образуют один конденсированный раствор, металлы — другой (в температурной области су-

ществования продуктов взаимодействия) и т.д. и вновь выполняется ТДМ.

По результатам расчетов получают зависимости изменения состава подсистемы от температуры, которые подвергаются дальнейшему численному и логическому анализу. При этом, например, суперпозиция нормированных кривых содержания аналита в конденсированной фазе на стадии пиролиза в двух зонах слоя пробы соответствует экспериментальным кривым пиролиза элементов.

Предлагаемый подход позволяет с использованием метода ТДМ количественно изучать термохимические процессы на поверхности и в газовой фазе при ЭТ ААС для разнообразных аналитов и матриц проб в присутствии различных неорганических ХМ. Результаты ТДМ дают возможность теоретического прогнозирования и количественного сравнения эффективности действия неорганических ХМ, оптимизации их состава, оценки температур стадий пиролиза и атомизации элементов и др.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано механізм дії неорганічних хімічних модифікаторів, що базується на утворенні індивідуальних хімічних сполук і розведених конденсованих розчинів, а також модель термохімічних процесів, що враховує реальні кількості взаємодіючих компонентів термодинамічної системи, послідовну термохімічну трансформацію аналіту, хімічного модифікатора і матриці проби на різних стадіях температурно-часової програми атомізації, а також наявність "грубого" шару проби, що складається із зон, контактуючих і не контактуючих з матеріалом поверхні атомізатора.

SUMMARY. The article proposes and proves acting mechanism of inorganic chemical modifiers in the graphite furnace. The proposed mechanism is based on the formation of individual chemical compounds and diluted condensed solutions. The method takes into account thermochemical interaction of analyte, chemical modifier, matrix of the sample, material of the atomizer surface and components of gaseous atmosphere during the stages of sample drying, pyrolysis and atomization of elements. The model for thermochemical processes is proposed. The quantitative computations are conducted using equilibrium thermodynamic modeling method. Examples of modeling the acting mechanism of chemical modifiers in the graphite furnace are listed.

1. Tsalev D.L., Slaveikova V.I. // *Advances in Atomic Spectroscopy*. -Vol. IV, Ch. 2. -Greenwich, Connecticut: JAI Press Inc., 1998. -P. 27—150.
2. Nobrega J.A., Rust J., Calloway C.P., Jones B.T. // *Spectrochim. Acta. Pt B*. -2004. -59. -P. 1337—1357.

3. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U. et al. // *Ibid. Pt B*. -2002. -57. -P. 1835—1853.
4. Mandjukov P.B., Tsakovsky S.L., Simeonov V.B., Strattis J.A. // *Ibid. Pt B*. -1995. -50. -P. 1733—1746.
5. Tsalev D.L., Slaveikova V.I., Mandjukov P. B. // 5 Colloq. Atomspectrometrische Spurenanalytic. -Uberlingen: Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 1989. -P. 177—205.
6. Styris D.L., Refield D.A. // *Spectrochim. Acta. Rev*. -1993. -15. -P. 71—123.
7. Volynsky A.B. // *Spectrochim. Acta. Pt B*. -1998. -53. -P. 139—149.
8. Пупышев А.А., Обогрелова С.А. // *Аналитика и контроль*. -2000. -4, № 5. -С. 412—436.
9. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // *Завод. лаборатория*. -1989. -55, № 9. -С. 27—37.
10. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах*. -М.: Металлургия, 1994.
11. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. *Термодинамическое моделирование в неорганических системах*. -Челябинск: Изд-во Южно-Уральского госун-та, 1999.
12. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // *Журн. аналит. химии*. -1993. -48, № 5. -С. 774—794.
13. Пупышев А.А., Васильева Н.Л., Каленникова Н.В., Музгин В.Н. // Там же. -1994. -49, № 10. -С. 1083—1091.
14. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Там же. -1994. -49, № 10. -С. 1077—1082.
15. Пупышев А.А. *Дисс. ... докт. хим. наук*. -Екатеринбург, 1994.
16. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // *Журн. аналит. химии*. -1995. -50, № 7. -С. 694—704.
17. Пупышев А.А. // Там же. -1998. -53, № 2. -С. 118—128.
18. Пупышев А.А. // Там же. -2000. -50, № 8. -С. 790—798.
19. Sedykh E., Goulko N., Pupyshv A., Bannykh L. // *Proceed. of the 4th European furnace simp. and XVth Slovak spectroscopic conf.* -Kosiche-High Tatras, Slovakia, 2000. -P. 219—223.
20. Пупышев А.А. *Практический курс атомно-абсорбционного анализа*. -Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003.
21. Chem. Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochem. Database. Outokumpu HSC Chemistry(c) for Windows. Version 4.0. Outokumpu Research. -Finland, 2003.
22. Пупышев А.А., Обогрелова С.А. // *Аналитика и контроль*. -2001. -5, № 3. -С. 275—288.
23. Pupyshv A.A., Obogrelova S.A. // 5th European Furnace Simp. and 10th Int. solid sampling colloquium with atomic spectroscopy. Programme and Book of Abstr., September 1—4, 2002. -South-West University, Blagoevgrad, Bulgaria: Neoft rilsky, 2002. -P. 69, 70.
24. Pupyshv A.A., Obogrelova S.A. // 6th European Furnace symp. and 11th Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry, June 27—30, 2004. Book of Abstr. -Balatonfolder, Hungary, 2004. -P. 72.
25. Пятова В.Н., Иванова Н.П. // *Атомно-абсорбционные методы анализа минерального сырья*. -М.: ВИМС, 1982. -С. 5—20.

26. Пупышев А.А., Обозрелова С.А. // Тез. докл. Всерос. конф. "Аналитика России". -Москва, 27 сентября – 1 октября 2004. -М., 2004. -С. 130, 131.
27. Пупышев А.А., Обозрелова С.А. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузов. сб. научн. тр. Вып. 18. -Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2005. -С. 153—156.
28. Mroczek A., Werner G., Wennrich R. et al. // Fresenius J. Anal. Chem. -1988. -**361**. -P. 34—42.
29. Resano M., Verstraete M., Vanhaecke F. et al. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2001. -**16**. -P. 793—800.
30. Gregoire D.C., Naka H. // Ibid. -1995. -**10**. -P. 823—828.
31. Cabon J.Y., Le Bihan A. // Spectrochim.Acta. Part B. -1996. -**51**. -P. 619—631.

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступила 16.05.2005

UDC 543:541.1

A.B. Volynsky

MODERN ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY: ACHIEVEMENTS AND FUTURE PROSPECTS

Modern trends in development of various branches of atomic absorption spectrometry (AAS) are discussed. Most important direction seems to be further development of multi-element AAS and its wider introduction into practice. Widespread of hydride generation AAS to the elements that does not form volatile hydrides (such as Rh, Mn, Cd, etc.) is of interest from viewpoint of development of extremely sensitive methods of analysis and of general chemistry. Although basics of electrothermal AAS are mostly formulated as well, further works in chemical modifiers and development of the methods of direct analysis of solids are still actually. Very important point of activity of specialists in AAS is wider application of their achievements in the practice of service laboratories, via wider introduction of the corresponding methods to international and national standards.

Atomic absorption spectrometry (AAS) has a long history (for references, see [1]). Its first analytical application was devoted to the determination of mercury by cold vapour technique as early as in 1939 [2]. However, real ascent of AAS started with appearance of flame atomization AAS (FAAS) invented by Sir Alan Walsh in 1956 [3]. Three years later Boris L'vov made a significant development of the method introducing atomic absorption spectrometry with the graphite atomizer [4], nowadays is usually called electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). The third principal development of the method was introduction of hydride generation technique (HG-AAS) in 1969 by Holak [5]. Nowadays one may definitely say that all these four branches of AAS successfully withstood the test of time.

In 1989, Hieftje [6] on the basis of function of the number of publications devoted to AAS on the year of their publication predicted that already in 1997 no further articles in this field will be published. These calculations were critically discussed by L'vov and Slavin [7]. They correctly indicated that FAAS and ETAAS (most widely used branches of AAS) have been developed independently. Therefore, the number of the corres-

ponding publications has to be analyzed separately. That is why prognosis of Hieftje was not realized, at least, on the quantitative level. Although the number of the articles on AAS published every year permanently shrinks, several directions of research are still actually. In spite of this, one may assume that the epoch of the fundamental developments in AAS is finished.

Actual directions of research for general AAS

AAS became very widespread method of analysis due to its high sensitivity, relative simplicity, high speed and rather cheap equipment. Main disadvantage of the method is its mono-element character (e.g., [6]). This disadvantage became even more important when powerful multi-element techniques, such as ICP-AES and ICP-MS, became available.

About 15 years ago AA spectrometers from Instrumentation Laboratory (USA) and Hitachi (Japan) that allow the simultaneous determination of several analytes appeared on the market. The same feature is characterized more recent AA spectrometers from Perkin-Elmer (USA), models SIMAA 6000 and SIMAA 6100. The principal scheme of all these devices is based on convergence of the beams from several light sources (hollow

cathode lamps or electrodeless discharge lamps) in one beam before the atomizer, and registration of the light intensity after monochromator at several wavelengths. However, the maximum number of simultaneously determined analytes using this equipment did not enhance 6. This may be enough for solution of some tasks, but for solution of most environmental problems these possibilities of the method are definitely insufficient. Moreover, the detection limits in multi-element regime were worse compared those for one-element determinations.

In the 1990s, the specialists headed by Becker-Ross [8, 9] from the Institute for Analytical Sciences (Berlin) have developed really multi-element AA spectrometer (HR-CS AAS) that uses continuous spectrum of a xenon short arc lamp as a light source. I ought to mention that analogous works were conducted already in 70th (e.g., [10]). However, the detection limits reached were significantly worse compared to those reached with the sources of linear radiation. Re-vitalization of the idea became possible after significant development in the corresponding hardware. The authors [8, 9] assert that the detection limits reached with HR-CS AAS are close to those of modern single-element devices.

The other advantage of the new device is its unique background correction ability. As is known, the systems of background correction actually used possess some disadvantages. Deuterium correction is not effective towards the structured background, and application of Zeeman background correction results to about 30 % decrease in sensitivity. Application of a continuous light source in a tandem with high-resolution monochromator allows conducting the correction very near to the resonance line of the analyte used, but without any losses in sensitivity. The impressive example of practical application of this system may be found in [11]. Using HR-CS AAS, Welz et al. could directly determine thallium in suspensions of marine sediment reference materials without chemical modifiers (pure thallium solutions were used for construction of the calibration graph). Clear analytical signal of thallium was obtained after subtraction of spectrum of main interferent (SO_2) from the total signal measured. Recently the authors of new spectrometer published a monograph completely devoted to description of its construction and possibilities [12].

Application of diode lasers is one more promising direction of development of AAS possessing

a long history. Diode lasers were proposed to be used as light sources instead of hollow cathode lamps in 1988 [13]. As diode lasers are characterized with high intensity and extremely low noise, their application lowers the detection limits 10-1000-fold depending on the analyte. The high spectral purity of a diode laser in single-mode operation dramatically simplifies the spectral isolation of the absorption signal. Therefore, there is no need for a monochromator in this case. Then, very narrow spectral lines of the diode laser enables isotope selective analysis for light and heavy elements, such as Li and Pb or U, respectively, which show relatively large isotope line shifts. Finally, modern diode lasers are cheap and reliable. That is why they seem to be quite prospective for wider introduction in analytical practice [14].

From formal viewpoint, one more permanently developed direction of AAS is its application in speciation studies. However, in this case AAS is used only as detector, and main efforts are concentrated on the development of the reliable separation techniques. Therefore, numerous works of such a type contribute quite little to development of AAS itself.

Actual directions of research for HG-AAS

As is known, HG-AAS was proposed mainly for improvement of the determination of Se and As (sensitivity of their determination by FAAS is quite low). HG-AAS is a typical hybrid method of analysis [15] where pre-concentration of an analyte is an integral part of its subsequent determination procedure. The method possesses numerous advantages, first of all separation of analytes forming volatile hydrides (mostly semi-metals) from the matrix. Simultaneously absolute sensitivity of the method is significantly increased as rather large sample volume (up to 50 ml) may be used for formation of the single analytical peak. Method is easily automatized using commercial equipment, that is why it is quite widespread. Peculiarities of the method are discussed in detail in comprehensive monograph [16].

However, significant disadvantage of HG-AAS is rather pronounced matrix interferences. They are caused by the influence of the sample matrices on the processes of formation of volatile hydrides and by gas-phase interferences in low-temperature quartz atomizers [16]. Then, wide introduction of platinum metals as chemical modifiers especially effective towards semi-metals made their determination in complex samples by ETAAS a routine procedure. That is why namely ETAAS

is often a method of choice nowadays for the determination of hydride forming analytes in complex matrices.

Further development of HG-AAS is mostly related to the works headed by Ralph Sturgeon [17]. In 1995, Sanz-Medel et al. [18] observed volatilization of cadmium during execution of the standard HG-AAS determination procedure. However, according to modern chemistry cadmium does not form volatile hydrides. Later analogous data were obtained for Cu, Au, Ag, Zn, Rh, Pd, In, Tl, Co, Cr, Fe, Os, Ru, Mn and Ni (for references, see [17]). Till now nature of the volatilized species is not completely clear. One hypothesize that sodium borohydride reduces analyte compounds to tiny particles of elemental analytes. In pure solutions, the generation efficiency for the analytes listed above is in the range of 8–90 % depending on the experimental conditions [17]. Although nowadays this approach is not competitive with ETAAS for solution of common tasks, it may be very prospective for analysis of extremely diluted solutions. In this case low recovery of the analytes will be compensated by the possibility of their effective pre-concentration with low values for blank experiments.

One more prospective direction of research in HG-AAS is generation of hydrides by electrochemical reduction, not by using chemical reagents [19, 20]. Main attraction of this approach is avoiding of addition of large amounts of the reductants thus lowering significantly the detection limits. Taking into account that main field of application of HG-AAS shifts to its use for the determination of ultra-traces of analytes, this is a quite promising approach.

Actual directions of research for ETAAS

ETAAS has two main steps in its development, namely before and after introduction of the STPF concept proposed by Slavin et al. [21] in 1981. High sensitivity reached using relatively cheap equipment always was a key advantage of the method. However, euphoria of the first publications was substituted rather fast with scepticism towards perspectives of ETAAS because of pronounced matrix interferences. Wide introduction of the STPF concept into analytical practice resulted to creation of "interference-free" ETAAS. Although this definition is not quite correct, this concept was a great step ahead in the development of the method.

For better understanding of further reasoning, the key positions of the STPF concept have to be

reminded. These are [21]: evaporation of samples from graphite platform; registration of peak areas; "gas-stop" mode at the atomization stage; application of a pyrolytic graphite for graphite atomizers; Zeeman background correction; fast electronics; application of chemical modifiers.

Nowadays qualified usage of modern equipment "automatically" solves many problems preventing successful determinations by ETAAS 20 years ago. However, successful solution of many analytical tasks needs the adequate chemical modifier to be chosen as well. This 7th point of the concept cannot be realized in the construction of the ETAAS equipment and must be chosen by the analyst. That is why nowadays development of ETAAS is mostly connected with perfection of our knowledge concerning most effective application of chemical modifiers.

Chemical modifiers. Reagents added into the electrothermal atomizer for improvement of selectivity of the method have been used in ETAAS since 1971 [22]. In 1973, Ediger [23] systematized this approach and formulated the concept of. Later on it became a component part of the STPF concept. Intensive investigations of chemical modifiers resulted to invention of very effective modifiers mostly belonging to one of the following groups [24]: nitric and oxalic acid and their ammonium salts; metal nitrates (except platinum metals); ammonium phosphates; refractory carbides (WC, ZrC, MoC, etc.); organic compounds (mostly ascorbic and citric acids and their salts); *d*-elements in high oxidation states (WO_4^{2-} , VO_3^- , etc.); platinum metals (PMs), except Os.

Effectiveness of correctly chosen chemical modifiers is very high. For example, application of oxalic acid allows conducting direct determination of Cd and Pb in sea water [25, 26]. The most actual problem nowadays is not invention of new modifiers, but formulation of clear rules for optimum application of well-known ones. Evidently that one-by-one comparison of chemical modifiers is a time-consuming procedure without any guarantee in its happy final. Very attractive is a choice of optimum modifier made on a paper, on the basis of understanding of probable interactions among modifier, analytes and sample matrix. That is why many efforts have been spent for researches of the corresponding mechanisms.

Sometimes such mechanisms are relatively simple, and the corresponding investigations only support the quite evident interactions. For example, this is true towards formation of refrac-

tory analyte phosphates in the presence of ammonium phosphates as the modifiers [27] or volatilization of chloride-ion from inorganic chlorides in the presence of nitric acid [28]. However, mechanisms of the action of platinum metal modifiers are still under discussion [29, 30]. In addition to complexity of the problem (one has to analyze numerous interactions in the system Analyte—Modifier—Matrix—Graphite in the temperature range 20—2500 °C and to find out reactions that exert the decisive influence over on the effectiveness of the modifier), there are some difficulties of a methodological nature as well [31].

Most important that modern methods of research often do not allow receiving a simple answer to the nature of interactions between ng-amounts of substances. Methods of monitoring of chemical transformations in systems like these during their heating (mostly various X-ray techniques) are of relatively low sensitivity. However, interactions between clusters of substances may differ significantly from those between their bulk amounts. The data of indirect methods of research (determination of activation energy of the corresponding processes, mass-spectrometric analysis of the gaseous phase or radiotracer technique) may be interpreted in a different way.

Therefore, a problem of criteria of correctness of mechanisms developed is of great importance. In the absence of a possibility to obtain a simple answer, originality of the mechanisms proposed is often evaluated as criterion of their scientific value. However, the best criterion of correctness of the mechanisms of action of the modifiers proposed is important improvement in their practical applications reached as a result of theoretical researches. Alas, usually theoretical researches of chemical modifiers do not have a deal with their practical applications, and this criterion is simply ignored.

For example, in the first works devoted to investigations of the action of PM modifiers main attention was paid to processes taking place during the atomization stage (e.g., [32]). No new modifiers or any improvements for existing ones were proposed on the basis of the concepts developed. Analysis of the problem proved that effectiveness of PM modifiers is mostly determined by the processes taking place during the pyrolysis stage [33]. This approach proved to be rather fruitful. It allowed to create step-by-step scheme of interactions in the graphite atomizers in the presence of PM modifiers [34] and to propose

some new forms of them, namely complex ammonium oxalatopaladate $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ and colloidal palladium [35].

The point is that definite active form of PM modifiers is elemental metal (probably, the corresponding oxides possess the modifying properties as well). The lower temperature of formation of elemental PM in the atomizer, the higher efficiency of the modifier is reached. Under carefully optimized conditions, efficiencies of colloidal Pd and other Pd modifiers are similar [35]. However, the former modifier is very robust and does not need this careful optimization; when, it is not susceptible to the negative influence of the sample matrices [36].

Nowadays, huge amount of the experimental data collected and numerous theoretical investigations create a solid basis for the possibility to choose optimum modifier "in advance", on the basis of the data on the nature of analytes and sample matrices. The problem is that the number of researchers who may operate with these data is rather small. Most researchers have to waste a lot of time trying to apply the modifiers that are definitely not effective for analysis of given samples.

Quite disappointing is that nowadays the data obtained during the simplest optimization of the determination conditions in the presence of different modifiers are often used for speculations on mechanisms of their action. That is why the level of modern works in this field is usually lower compared to those made a decade ago. This situation looks illogical, but it has a quite realistic basis. Many brilliant researchers who made their names with deep laborious researches in ETAAS either finished their scientific career (such as W. Slavin or D.L. Styris) or shifted their research interests to other fields of science (B.V. L'vov to kinetics, W. Frech to speciation of mercury traces, R. Sturgeon to ICP-MS and HG-AAS, J.A. Holcombe to ICP-MS). Then, nowadays ETAAS is often evaluated as well-developed and not prospective direction of researches from viewpoint of scientific career (and receiving the research grants, too). That is why many investigations in ETAAS are conducted by young researchers from developing countries who are not qualified enough for real development of the method.

New atomizers. The possibilities of modern side-heated graphite furnaces with integrated platforms significantly exceed those of earlier end-heated atomizers. However, efforts to invent new more progressive constructions are still popular. Main efforts are concentrated on 2-step atomizers.

This concept is not new. In practice, L'vov cuvette [4] was the first atomizer of such a type. Possibility to govern independently by processes of vaporization and atomization of the sample significantly broadens of the analyst ability to analyze complex samples. More than 15 years ago Frech et al. [37] created very successful construction of 2-step atomizer. Using this atomizer, they could analyze directly most samples using pure standard solutions for calibration purposes. However, this could not be done "automatically". Optimization of the determination conditions was a tedious procedure that needed deep understanding of the nature of the processes taking place in the atomizer [38]. Therefore, the atomizer may be used effectively only by the qualified analysts. This was one of the reasons why the 2-step atomizer by Frech did not become widespread (its second disadvantage was relatively high price). The actual serial atomizers suit quite well to the contradictory demands of high efficiency, relative simplicity and moderate price.

The recent achievements in the same direction belong to Nagulin et al. [39]. They proposed a remake of the standard graphite atomizer that transforms it to a 2-step atomizer. Relative simplicity of the construction is a definite advantage of the new device. However, high demands to qualification of the analyst are kept that may possess negative influence on the future of the atomizer.

Direct analysis of solid samples. As indicated above, the STPF concept solved the problem of low selectivity of early ETAAS. The solution was so effective that modern ETAAS belongs to few methods suitable for direct analysis of solids [40]. This approach possesses numerous advantages, such as sharp decrease in analysis time, elimination of analytes losses and contamination of samples during their decomposition, significant decrease in the determination limits, etc. No wonder, that history of direct analysis of solids by ETAAS exceeds 30 years (e.g., [41]). Nevertheless, this approach is still quite exotic. This is caused by its disadvantages that are quite pronounced as well. These are more severe matrix interferences, problems with adequate calibration, high demands to homogeneity of samples and necessity to apply AA equipment suitable for operations with solid samples.

First two problems are similar to those known for analysis of solutions and often may be solved by careful optimization of the determination conditions. Situation with homogeneity of samples

is more specific and significant, especially taking into account that only about 1 mg of sample is used for one measurement. That is why reaching high homogeneity of originally very inhomogeneous natural samples turns up a serious problem. However, this problem is less pronounced for synthetic materials, such as high purity materials [42] and pharmaceuticals [43]. Therefore, direct determination of impurities in these materials by ETAAS is especially prospective. As for the determination of metal traces in plastics, it looks like nowadays their direct analysis by ETAAS is one of the fastest, simplest and most effective methods for solution of this task (e.g., [44]).

The last not the least drawback of direct analysis of solids by ETAAS is impossibility to conduct them using most of modern AA equipment. The only firm that fills this niche up is Analytik Jena (Germany). It produces an electrothermal atomizer suitable for direct analysis of solids and an autosampler, which allows providing analysis in automatic regime [45]. The general level of this equipment is high that makes prospects in development of direct analysis of solids by ETAAS quite firm.

Actual directions of research for FAAS and mercury cold vapor method

Development of FAAS and mercury cold vapor method seems to be mostly finished. In spite of this, many application articles are still published every year. Usually they describe slight improvements of well-known approaches to analysis (for references, see [46]). In FAAS this mostly concerns its coupling with various flow injection pre-concentration methods. As for cold vapor technique, this is application of exotic sorbents (such as Au-treated carbonized nut shell) for pre-concentration of mercury vapors.

Wider introduction of AAS to routine analyses

In addition to the actual directions of researches in modern AAS listed above, one more important task is wider application of AAS in service laboratories. First of all this concerns ETAAS, as FAAS is already used there rather intensively. The best way for evaluation of widespread of analytical method for routine analysis is evaluation of extent to which it has spread in the corresponding standard methods of analysis (international ASTM and ISO, Russian GOST, etc.). The total number of the methods having deal with "electrothermal AAS" or "graphite fur-

nace AAS" found on the official ASTM page (<http://www.astm.org>) is 33. The corresponding data for ICP-AES and ICP-MS are 78 and 47, respectively. Evidently, that potential of ETAAS is realized incompletely.

There are several reasons for situation like this, and first of all this is a mono-element character of ETAAS. However, problems with qualification of the analysts are significant as well. Methods of analytical chemistry present quite different demands to this point. For example, average analyst may receive moderate results using ICP-AES. Certainly, better analyst will obtain better results, but possibilities of this method towards solution of very difficult analytical tasks are quite limited. As for ETAAS, good specialists may solve unique tasks using this method (e.g., [47]). However, average analysts may fail even with relatively easy problem, especially being under time pressure. One may be sure that ETAAS needs closer cooperation between its users and the corresponding professionals.

РЕЗЮМЕ. Обсуждены современные тенденции развития различных областей атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Предполагается, что наиболее важным направлением является развитие многоэлементной ААС и ее более широкое использование в практике. Применение методологии ААС с генерацией гидридов к элементам, которые не образуют летучие гидриды (Rh, Mn, Cd, и т.д.), является интересным при разработке чрезвычайно чувствительных методов анализа. Остаются актуальными работы по химическим модификаторам и разработка методов прямого анализа твердых проб. Важным является более широкое внедрение этих достижений в практику работы сервисных лабораторий за счет введения методов ААС в международные и национальные стандарты.

РЕЗЮМЕ. Обговорено сучасні тенденції розвитку різних галузей атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Найбільш важливим напрямком є розвиток багатоелементної ААС та її більш широке використання у практиці. Застосування методології ААС з генерацією гідридів до елементів, що не утворюють летючі гідриди (Rh, Mn, Cd та ін.), є цікавим при розробці надчутливих методів аналізу. Актуальними залишаються роботи по хімічним модифікаторам і розробці методів прямого аналізу твердих проб. Важливим є більш широке впровадження цих досягнень у практику роботи сервісних лабораторій за рахунок введення методів ААС у міжнародні та національні стандарти.

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. -М.: Наука, 1966.
2. Woodson T.T. // Rev. Sci. Instrum. -1939. -**10**. -P. 308.

3. Walsh A. // Spectrochim. Acta. -1955. -**7**. -P. 108.
4. Львов Б.В. // Инженерно-физич. журн. -1959. -**2**, № 2. -С. 44.
5. Holak W. // Anal. Chem. -1969. -**41**. -P. 1712.
6. Hieftje G.M. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1989. -**4**. -P. 117.
7. L'vov B.V., Slavin W. // Ibid. -1991. -**6**. -P. 191.
8. Heitmann U., Schutz M., Becker-Ross H., Florek S. // Spectrochim. Acta. Pt B. -1996. -**51**. -P. 1095.
9. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2000. -**15**. -P. 137.
10. Абрамзон И.С., Могилевский А.Н., Славный В.А. и др. // Оптико-механическая промышленность. -1979. -№ 8. -С. 18.
11. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M. et al. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2002. -**57**. -P. 1043.
12. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS. -New York: Wiley, 2005.
13. Hergenroeder R., Niemax K. // Spectrochim. Acta. Pt B. -1988. -**43**. -P. 1443.
14. Zybin A., Koch J., Wizemann H.D. et al. // Ibid. -2005. -**60**. -P. 1.
15. Zolotov Yu.A. // Analyst. -1978. -**103**. -P. 56.
16. Dedina J., Tsalev D. Hydride generation atomic absorption spectrometry. -Chichester: Wiley, 1995.
17. Feng Y.-L., Sturgeon R.E., Lam J.W., D'Ulivo A. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2005. -**20**. -P. 255.
18. Sanz-Medel A., Valdes-Hevia y Temprano M.C., Borden Garcia N., Fernandez de la Campa M.R. // Anal. Chem. -1995. -**67**. -P. 2216.
19. Denkhaus E., Gollock A., Guo X.-M., Huang B. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2001. -**16**. -P. 870.
20. Sima J., Rychlovsky P., Dedina J. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2004. -**59**. -P. 125.
21. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. // Atom. Spectrosc. -1981. -**2**. -P. 137.
22. Dolinsek F., Stupar J. // Analyst. -1973. -**98**. -P. 841.
23. Ediger R.D. // Atom. Absorpt. Newsl. -1975. -**14**. -P. 127.
24. Volynskii A.B. // J. Anal. Chem. (Russia). -2003. -**58**. -P. 905.
25. Cabon J.Y., Le Bihan A. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1992. -**7**. -P. 383.
26. Cabon J.Y., Le Bihan A. // Spectrochim. Acta. Pt B. -1996. -**51**. -P. 1245.
27. Bass D.A., Holcombe J.A. // Anal. Chem. -1987. -**59**. -P. 974.
28. Cabon J.Y., Le Bihan A. // Spectrochim. Acta. Pt B. -1995. -**50**. -P. 1703.
29. Volynsky A.B., Wennrich R. // Ibid. -2002. -**57**. -P. 1301.
30. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U. et al. // Ibid. -2002. -**57**. -P. 1835.
31. Volynsky A.B. // Ibid. -1998. -**53**. -P. 139.
32. Qiao H., Jackson K.W. // Ibid. -1991. -**46**. -P. 1841.
33. Volynsky A., Tikhomirov S., Elagin A. // Analyst. -1991. -**116**. -P. 145.
34. Volynsky A.B. // Spectrochim. Acta, Pt B. -1996. -**51**. -P. 1573.
35. Volynsky A.B., Krivan V. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1996. -**11**. -P. 159.

36. Volynsky A.B., Akman S., Dogan C.E., Koklu U. // Spectrochim. Acta, Pt B. -2001. -**56**. -P. 2361.
37. Frech W., Baxter D.C., Lundberg E. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1988. -**3**. -P. 21.
38. Frech W., personal communication, 1997.
39. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**. -P. 439.
40. Sturgeon R.E. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1998. -**13**. -P. 351.
41. Langmyhr F.J., Rasmussen S. // Anal. Chim. Acta. -1974. -**72**. -P. 79.
42. Krivan V., Dong H.M. // Anal. Chem. -1998. -**70**. -P. 5312.
43. Belarra M.A., Crespo C., Martinez-Garbayo M.P., Resano M. // Spectrochim. Acta, Pt B. -2003. -**58**. -P. 1847.
44. Resano M., Aramendia M., Volynsky A.B., Belarra M.A. // Ibid. -2004. -**59**. -P. 523.
45. AAS ZEE nit 60/65 Atomic Absorption Spectrometer. Operating Manual. -Jena: Analytik Jena AG, 2001.
46. Evans E.H., Day J.A., Fisher A. et al. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2004. -**19**. -P. 775.
47. Volynskii A.B., Baranova N.N., Dar'ina T.G. // J. Anal. Chem. (Russia). -1990. -**45**. -P. 271.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow

Received 07.06.2005

УДК 543.3:543.42.8

Л.П. Экспериандова

ПРОБОПОДГОТОВКА В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ЖИДКИХ СРЕД

Обобщены результаты собственных исследований автора по пробоподготовке для РФА жидких сред и сопоставлены с общим состоянием этой проблемы. Показано, что наилучшими формами излучателей для анализа водных растворов являются получаемые из них в результате несложной термообработки квазитвердые излучатели на основе гелеобразующего агента (желатина или агара), полимерные стекла на основе сахарозы и полимерные пленки. Органические растворы могут быть превращены в органогели при помощи желатина и ПАВ или в тонкие пленки на основе подходящего полимера. Отмечены наиболее удобные и простые излучатели, которые легко сочетаются с разными вариантами предварительного аналитического концентрирования примесей, в частности, с низкотемпературной направленной кристаллизацией водного раствора.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) универсален по отношению к определяемым элементам, отличается избирательностью, имеет удовлетворительные метрологические характеристики, экономичен, легко поддается автоматизации, в случае портативных спектрометров сравнительно прост и недорог, рассчитан на многоэлементный контроль широкого круга объектов. В частности, РФА может применяться для контроля состояния природных вод и других жидких сред. Просмотрев около 700 ссылок по РФА, можно сделать вывод, что среди инструментальных методов для анализа вод чаще всего используются (в порядке убывания) спектрофотометрические, электрохимические, атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные методы, в том числе ICP AES, масс-спектрометрия, и, наконец, рентгенофлуоресцентная спектрометрия. В настоящей работе автор сделал попытку обобщить результаты своих собственных исследований по пробоподготовке к РФА жидкостей и сопоставить их с общим состоянием этой проблемы.

Поскольку длины волн рентгеновского излучения соизмеримы с межатомными расстояниями в кристаллических решетках, получаемые результаты из-за экранирования или рассеивания излучения неровностями или шероховатостями поверхности могут быть искажены, поэтому одним из основных требований РФА является использование анализируемых образцов (излучателей) с предельно гладкой рабочей поверхностью. Самым ответственным этапом любого, в том числе рентгенофлуоресцентного, анализа является пробоподготовка [1, 2]. Так, минимальное относительное стандартное отклонение РФА, рассчитанное из распределения Пуассона, составляет около 1 % [2]; но, как правило, реальные результаты анализа отягощены намного большей погрешностью. Кроме качества пробоподготовки, на результаты РФА существенное влияние оказывают физическое состояние образца и взаимодействие компонентов анализируемого вещества с рентгеновским излучением (матричный эффект) [3]. Степень такого взаимодей-

© Л.П. Экспериандова, 2005

вия зависит от толщины излучателя. Известно, что в случае анализа "тонких" образцов интенсивность рентгеновского излучения пропорциональна содержанию определяемого элемента и матричный эффект практически отсутствует. При анализе "толстых" образцов матричный эффект максимален. В случае же анализа образцов с промежуточным "ненасыщенным" слоем влияние матричного эффекта сказывается в небольшой степени, если строго соблюдать геометрическую толщину образца [4]. Поэтому актуальной проблемой РФА является разработка таких способов изготовления излучателей из анализируемых материалов, которые позволят минимизировать случайную погрешность и исключить или уменьшить влияние матричного эффекта.

В результате анализа литературных данных составлена диаграмма частоты использования разных излучателей при РФА твердых и жидких объектов (рис. 1). На диаграмме секторы 1–6 относятся к РФА твердых объектов, 7–10 — жидких. Видно, что лишь около 20 % публикаций по РФА посвящены анализу жидких сред. По-видимому, это связано с отсутствием удобных и качественных излучателей для РФА жидких сред. Рассмотрим излучатели для РФА жидкостей.

Непосредственный РФА жидкостей (рис. 2, 1). Этот прием неудобен, но все же используется [5] только при определении элементов с жестким характеристическим излучением в спектрометрах с горизонтальным расположением

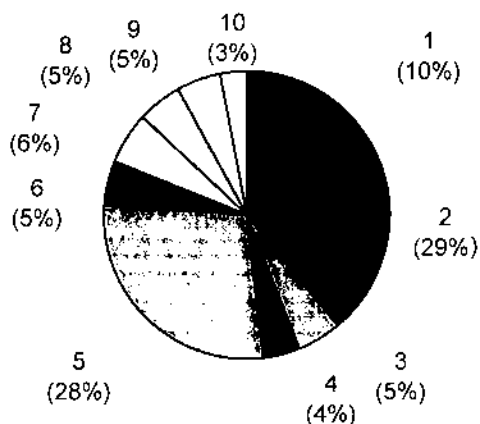


Рис. 1. Излучатели для рентгенофлуоресцентного анализа твердых и жидких объектов: 1 — порошки свободной насыпки; 2 — прессовки; 3 — пленки напыленные; 4 — переплавленные; 5 — сплавленные с флюсом; 6 — неразрушенные твердые; 7 — непосредственно жидкие; 8 — квазитвердые; 9 — высушенные пленки; 10 — полимерные пленки. В скобках указана частота использования данного типа излучателя.

ем пробы, а также в специальных рентгеновских комплексах, предназначенных для анализа растворов в потоке [6]. Поскольку толщина такого излучателя соответствует критерию "ненасыщенного" слоя, результаты анализа жидкостей часто характеризуются ощутимыми погрешностями, вызванными газовыми пузырьками, которые могут выделяться из жидкости во время измерений, а также влиянием на аналитический сигнал нестабильной толщины слоя анализируемой жидкости из-за неудачного натяжения пленки, закрывающей окно кюветы. Для устранения этой погрешности предложено выравнивать давление между внутренним объемом и внешней средой, используя кювету специальной конструкции [7]. Таким образом, при непосредственном анализе жидкостей важную роль имеет мастерство аналитика, а простые и

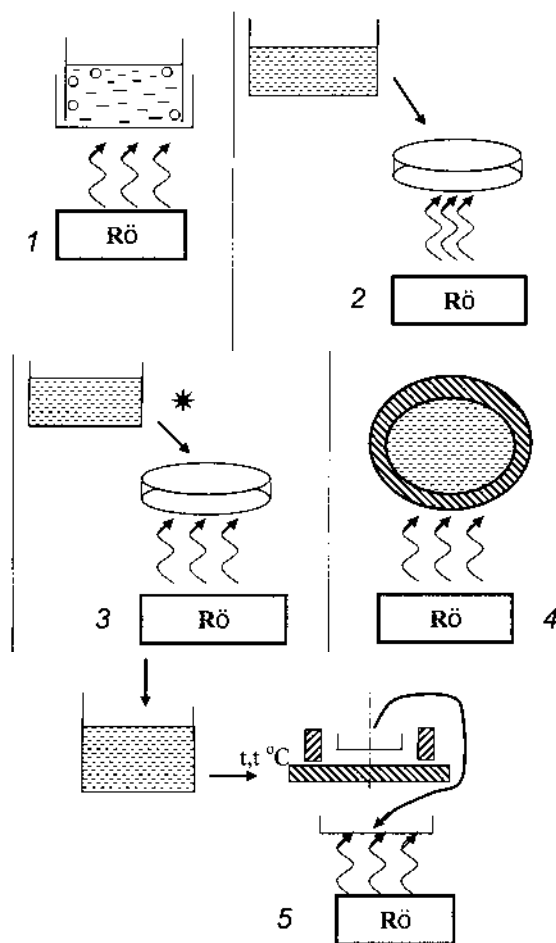


Рис. 2. Виды излучателей для анализа жидких проб: 1 — непосредственно жидкие; 2 — квазитвердые; 3 — замороженные; 4 — капсулированные; 5 — полимерные пленочные.

удобные способы изготовления твердых излучателей из жидкостей в литературе практически отсутствуют.

Квазитвердые излучатели. Трудностей, возникающих при прямом анализе растворов, удается избежать с помощью различных приемов, повышающих вязкость жидкости. Описанные в литературе способы получения квазитвердых излучателей из растворов немногочисленны и достаточно сложны. Так, при анализе щелочных растворов предложено для соблюдения нужного pH добавлять рассчитываемые каждый раз количества смеси амилопектина и глицерина [8], а к мазуту добавлять предельный углеводород эйкозан, делающий пробу при комнатной температуре твердой [9] (рис. 2, 2). Описано капсулирование жидких проб в легкоплавкую органическую матрицу [10, 11] (рис. 2, 4). Иногда прибегают к замораживанию пробы жидким азотом (рис. 2, 3) [10, 12]. Однако рассмотренные приемы громоздки, и, кроме последнего, не отличаются универсальностью.

Нами для анализа водных проб небольшого объема были разработаны простые и универсальные квазитвердые гелеобразные излучатели на основе желатина или агар-агара [13, 14]. Дериватографическое и калориметрическое исследования желатиновых гелей позволили выбрать оптимальные условия их получения [15]. При изготовлении гелеобразных излучателей они легко принимают и сохраняют заданные размеры и форму, отличаются высоким качеством рабочей поверхности, а также возможностью проводить анализ в "тонком" или "ненасыщенном" слое. Техника изготовления квазитвердых излучателей очень проста. К анализируемому водному раствору непосредственно добавляют навеску сухого желатина или агар-агара, после легкого нагревания смесь переносят в кювету-формообразователь подходящих размеров, выполненную из гидрофобного материала. Затем путем контакта с гидрофобной пленкой, лежащей на гладкой поверхности, формируют упругий гелеобразный излучатель. Рабочая поверхность такого излучателя соответствует полированной. При помощи реологических исследований установлено, что вязкость и термостойкость желатинового геля увеличивается, если в излучатель добавить небольшое количество хингидрона, который не влияет на величину аналитического сигнала и предотвращает размягчение геля при большой экспозиции или мощном рентгеновском излучении [15]. Гелеобразные излу-

чатели пригодны для всех видов градуировки РФА. Они были использованы нами при анализе различных типов вод.

Чтобы изготовить квазитвердый излучатель из органического раствора (например, из органического экстракта, содержащего определяемые элементы), мы предложили способ получения из него органогеля на основе желатина [16]. Для этого к небольшому объему органического растворителя нужно добавить немного водного раствора желатина и ПАВ и слегка нагреть. После энергичного встряхивания смеси в течение нескольких секунд и последующего ее самопроизвольного охлаждения формируется излучатель, подобно водным желатиновым излучателям. Микроскопические наблюдения показали, что органогели представляют собой застывшую эмульсию масло—вода. Оказалось, что величина погрешности РФА с применением такой пробоподготовки связана с размерами частиц эмульсии (табл. 1) — погрешность тем больше, чем крупнее частицы. Размер последних коррелирует с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) применяемого ПАВ. Известные из справочной литературы численные значения ГЛБ могут быть использованы для предварительной оценки погрешности измерений.

Стекловидные излучатели. Известно, что при РФА твердых проб излучатели в виде стекловидных отливок имеют наиболее гладкую и воспроизводимую рабочую поверхность [1, 2]. Поэтому мы разработали новый способ изготовления из водных растворов органического стекловидного полимерного излучателя на основе сахарозы [17]. Для этого к небольшому объему анализируемого водного раствора добавляли сухую сахарозу или обычный сахар и нагревали смесь до 130—150 °С в течение 3—5 мин. В этих условиях под действием температуры происходит инверсия сахарозы и последующая ее карамелизация. Показано, что, несмотря на отщепление молекул воды в процессе карамелизации, для ее осуществления необходим первоначальный избыток воды [18]. Излучатели получались после охлаждения вязкой карамельной массы на гладкой гидрофобной, например, фторопластовой, плите в формирующем кольце из такого же материала. Эти излучатели имеют качество рабочей поверхности, подобное качеству поверхности традиционных неорганических стекол, в то время как на их изготовление требуется гораздо меньше времени и более низкая температура (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

Средний размер частиц органогелей (мкм)

Раствори- тель	Поверхностно-активные вещества										
	Твин-80	Сте- арокс	Сукци- нол	Фенок- сол	Нонановая кислота	Гептановая кислота	Цетилпири- диний бромид	Олеат натрия	Прок- санол	Неонол	Флот- амин
<i>n</i> -Октан	60	<20	120	100	60	—	60	100	—	—	100
<i>n</i> -Гексан		20	150	160	—	—	55	80			60
Бутанол		40	60	—	40	40	10		80		60
Изоамиловый спирт			20	—	—		30	30			20
CHCl ₃	—	—	—		—	—	—	130			60
CCl ₄	200		300		—		20	150		35	60

Т а б л и ц а 2

Сравнительные характеристики методик определения 1 % мас. меди с использованием различных стекол

Тип стекла	<i>T</i> _{пл.} , °С	τ , мин	<i>S_r</i>
Карамель	130	3	0.07
Боратное	1100	50	0.08
Фосфатное	750	50	0.06

Тонкослойные излучатели. В качестве тонких пленок для РФА жидких сред могут служить полимерные пленки (рис. 2, 5), приготовленные испарением растворителя из анализируемой жидкости, в которой растворен подходящий полимер, или чаще применяемое простое высушивание жидкой пробы на подложке. Описано [19—21] нанесение раствора на фильтровальную бумагу, но в этом случае не исключена возможность возникновения нежелательного хроматографического эффекта. Немногие авторы [22—24] используют для этой цели целлюлозу, другие [25—27] — мембранные фильтры. Описано [28] использование поливинил-хлоридных фильтров. В работе [29] предложено готовить тонкослойные излучатели из угольных сорбатов нанесением на них раствора поликарбоната в дихлорметане. Высушивание микрообъема анализируемой пробы на кварцевой или стеклянной подложке всегда используется в рентгенофлуоресцентном методе с полным внешним отражением [30—32].

Работ по изготовлению полимерных пленочных излучателей в литературе встречается мало (см. рис. 1). В работах [33, 34] описано изготовление пленок из органических растворов; авторы каждый раз приклеивали майларовую

подложку к цилиндрическому кольцу-форме, а затем упаривали на этой пленке хлороформный экстракт с растворенным в нем полимером хлорином. Практически отсутствуют работы по изготовлению полимерных пленочных излучателей из воды и водных растворов. В работе [35] готовили раствор карбоксиметилцеллюлозы в анализируемой воде, помещали его в кольцо, лежащее на полиэтиленовой подложке, и высушивали до образования пленки. Описанный много лет назад способ изготовления желатиновых пленок [36] требует вакуумной аппаратуры, а получаемые пленки хрупки и недолговечны. Способы довольно громоздки и не могут быть рекомендованы для рутинного анализа.

Нами были разработаны простые способы изготовления полимерных пленочных излучателей для РФА малых объемов водных [37] и жидких органических [38] проб. Такие излучатели особенно удобны для РФА концентратов, представляющих собой небольшой объем жидкости. Условия изготовления пленок были выбраны по результатам изучения их реологических свойств [37].

Для изготовления пленок из жидких органических проб использовали блок-сополимер полисилоксана с органическим поликарбонатом (карбосил-70), растворимый в хлороформе. В органический растворитель, содержащий определяемые примеси, добавляли навеску сухого полимера. Полученный раствор помещали во фторопластовую кювету, соответствующую по размерам прободержателю рентгеновского спектрометра. После испарения основной части хлороформа кювету помещали в чашку Петри, закрывали крышкой и оставляли до полного испарения растворителя. В результате на дне кюве-

ты получалась пленка, которая содержала микроколичества определяемого элемента.

Пленочные излучатели из водного раствора готовили растворением небольшой массы желатина или поливинилового спирта в небольшом объеме анализируемой пробы. После растворения полимера раствор переводили в тefлоновый тигель, размер которого соответствовал размеру прободержателя рентгеновского спектрометра, и высушивали. Для повышения прочности и эластичности таких излучателей в их состав вводили глицерин, выступающий в роли пластификатора. Установлено, что получаемые пленки остаются тонкими даже при их изготовлении из минерализованной воды. Предложенные пленочные излучатели устойчивы в вакууме, создаваемом в камерах рентгенофлуоресцентных спектрометров при определении легких элементов, и в течение длительного времени они не меняют своих свойств при хранении в воздушной атмосфере.

Для снижения границы определяемых содержаний примесей при помощи РФА прибегают к их предварительному концентрированию. Анализ литературных данных показал, что почти половина публикаций по РФА жидкостей посвящена методикам с предварительным концентрированием примесей (рис. 3). Простейший вариант концентрирования путем выпаривания растворов на подложке, а также широко применяемые для этой цели осаждение, соосаждение [39, 40] и сорбция [41, 42] дают излучатели с шероховатой пористой поверхностью, а получаемым концентратам трудно придать форму, удобную для РФА. Это отрицательно сказывается на погрешности результатов анализа. Большое число работ посвящено РФА с предварительным экстракционным концентрированием определяемых элементов в виде различных комплексных соединений [38, 43, 44]. Излучатели получают выпариванием органического растворителя на подходящей подложке [43] или изготовлением из экстракта полимерной пленки на основе хлорина [33, 34] или разработанной нами пленки на основе карбосила-70. Как уже отмечалось, хорошо сочетается с указанным видом концентрирования предложенный нами квазитвердый органоелевый излучатель [16]. Реже определяемые элементы экстрагируют из исследуемых водных растворов расплавами легкоплавких органических веществ, которые при комнатной температуре затвердевают [45]. Такие экстракты могут быть прямо использованы в каче-

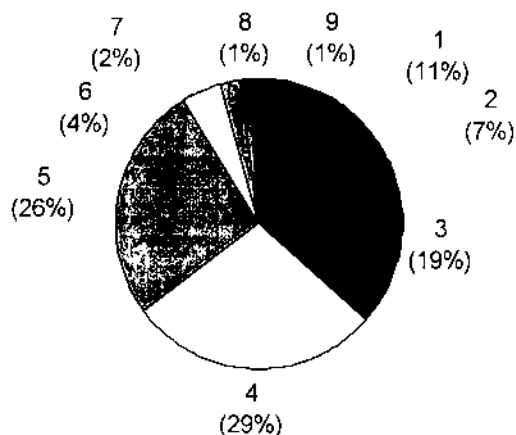


Рис. 3. Концентрирование перед рентгенофлуоресцентным анализом жидкостей: 1 — выпаривание; 2 — фильтрование; 3 — осаждение, соосаждение; 4 — сорбция; 5 — экстракция; 6 — направленная кристаллизация; 7 — ионообменное; 8 — электрохимическое; 9 — другие методы. В скобках указана частота использования данного вида концентрирования.

стве излучателей. Иногда для концентрирования примесей из растворов применяют их электроосаждение на графитовой подложке [46].

Мы предложили сочетать РФА с кристаллизационным концентрированием при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации (ННК). В процессе ННК примеси, присутствующие в исходном сырье, отесняются движущимся фронтом кристаллизации в конечную незакристаллизовавшуюся часть слитка и там нака-

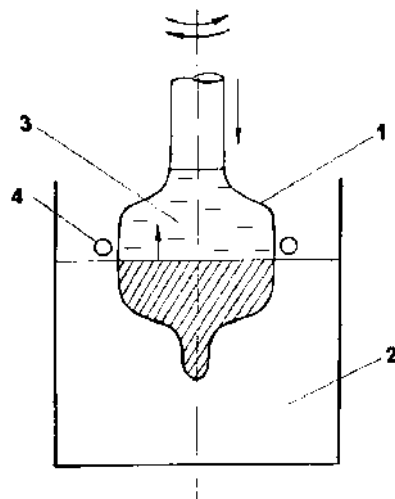


Рис. 4. Схема автоматизированной установки для низкотемпературной направленной кристаллизации воды: 1 — контейнер; 2 — антифриз; 3 — анализируемый раствор; 4 — нагреватель.

пливаются [47]. Эта часть слитка, представляющая собой отходы в технологии выращивания монокристаллов, служит аналитическим концентратом. Если кристаллизации подвергается водный раствор, примесь перераспределяется между льдом и маточным раствором. Схема ННК для концентрирования примесей из воды или водно-солевых растворов показана на рис. 4. Последнюю (верхнюю) часть полученного слитка отделяют, добавив к ней отмеренный объем горячей воды, взвешивают, готовят из нее подходящий излучатель и анализируют.

Интересной особенностью ННК водных растворов является тот факт, что примеси самой разной природы в одинаковых условиях кристаллизации имеют близкие характеристические коэффициенты распределения (рис. 5, а). Так, неорганические примеси (катионы щелочных, щелочно-земельных, тяжелых металлов, их комплексы и анионы), органические примеси, частицы гетерофазных систем (эмульсий, суспензий) с одинаковой степенью оттесняются фронтом кристаллизации в концентрат, то есть происходит групповое концентрирование. А в равновесных условиях примесь вообще не входит

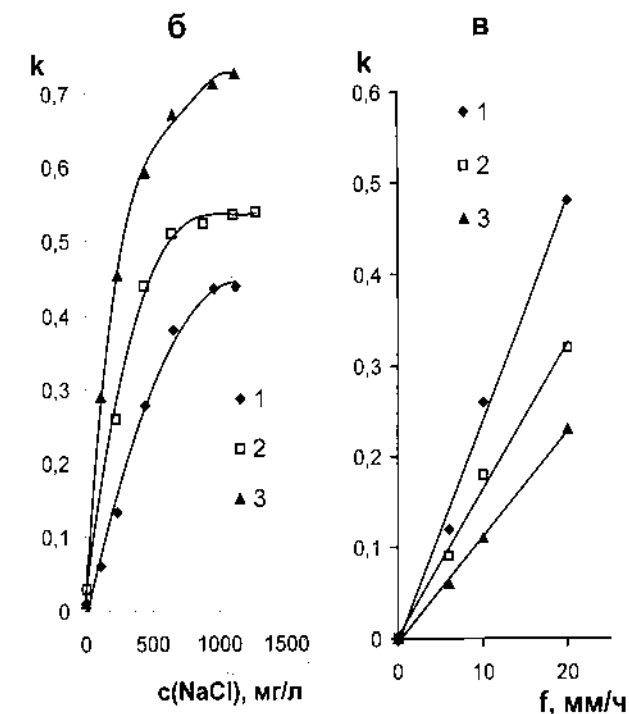


Рис. 5. Особенности низкотемпературной направленной кристаллизации воды. а — Влияние природы примесей; б — скорости кристаллизации: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 50 мм/ч; в — степени минерализации анализируемой воды: 1 — 750, 2 — 500, 3 — 250 мг/л NaCl.

в кристаллическую решетку льда и коэффициенты распределения равны нулю [48]. При ННК слабоминерализованной, например, природной воды степень оттеснения всех без исключения примесей зависит от степени минерализации этой воды — чем больше в воде растворенных солей, тем хуже оттесняются примеси (рис. 5, б). Одна-

Т а б л и ц а 3

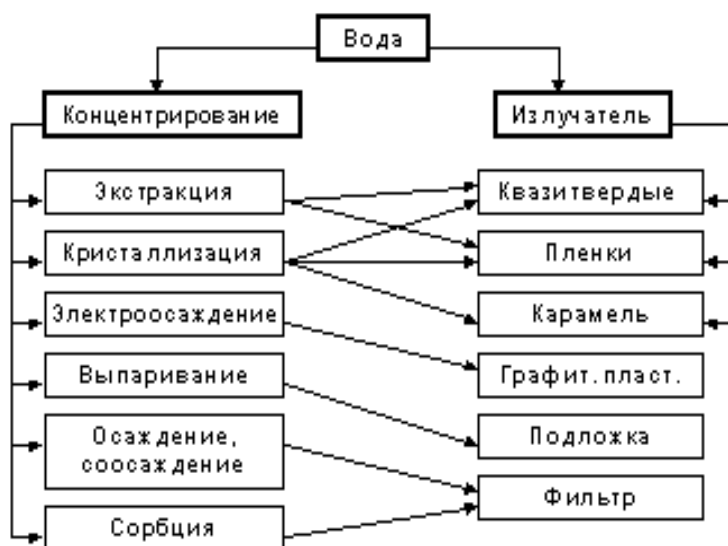
Характеристики рентгенофлуоресцентных методик с применением разработанных квазитвердых излучателей

Исследуемый объект	Элементы	Вид излучателя	c_n ($c_{\min}$)	S_r
Вода	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, Cd	Желатиновый или агар-агаровый	0.5–3 мг/л	0.01–0.07
ВТСР керамика	Y, Ba, Cu	Желатиновый	3–5 % мас.	0.04–0.06
Питьевая вода	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, Cd	Желатиновый	0.01–0.04 мг/л	0.01–0.07
Сточная вода	Zn	Крахмальный	5 мг/л	0.12
Раствор CsI	Zn	Крахмальный	$5 \cdot 10^{-4}$ % мас.	0.12
Сточная вода	Cu	Из акрилового кремнийорганического полимера	5 мг/л	0.11
Питьевая вода	Co	Органогелевый	0.5 мг/л	0.14
Питьевая вода	As, Se	Пленочный (карбоксил-70)	2.5–5 мкг/л	0.08–0.09
Сточная вода ZnSe	Se	Стекловидный, карамель — из водного концентрата	0.05 мг/л	0.08
Сточная вода	Cu	Пленочный (желатин+глицерин)	0.1 мг/л	0.07

ко коэффициенты распределения можно существенно уменьшить, если процесс кристаллизации проводить при малой скорости кристаллизации (рис. 5, в).

Применение такой кристаллизации для анализа позволяет снизить границы определяемых содержаний примесей на 1—2 порядка в зависимости от минерализации воды. Концентрирование при помощи низкотемпературной ННК выгодно отличается от других приемов предварительного концентрирования тем, что оно протекает при отрицательных температурах и, будучи физическим методом, не требует применения реагентов, что обеспечивает низкий уровень фона, а также легко поддается автоматизации.

Для РФА концентратов, полученных низкотемпературной направленной кристаллизацией водного раствора, мы предложили готовить из них гелеобразные, полимерные пленочные или стекловидные карамельные излучатели. Из органических концентратов, полученных экстракцией примесей при помощи растворителя, можно готовить полимерные пленочные или органогелевые излучатели. Общую схему изго-



товления квазитвердых излучателей из жидких концентратов иллюстрирует рис. 6. Примеры РФА с использованием разработанных нами квазитвердых излучателей приведены в табл. 3.

Таким образом, в РФА жидких сред нашли применение те методы концентрирования, которые позволяют в процессе обогащения получать удобные для анализа образцы. Выше приведена схема сочетания разных методов концентрирования примесей и наиболее удачных излучателей.

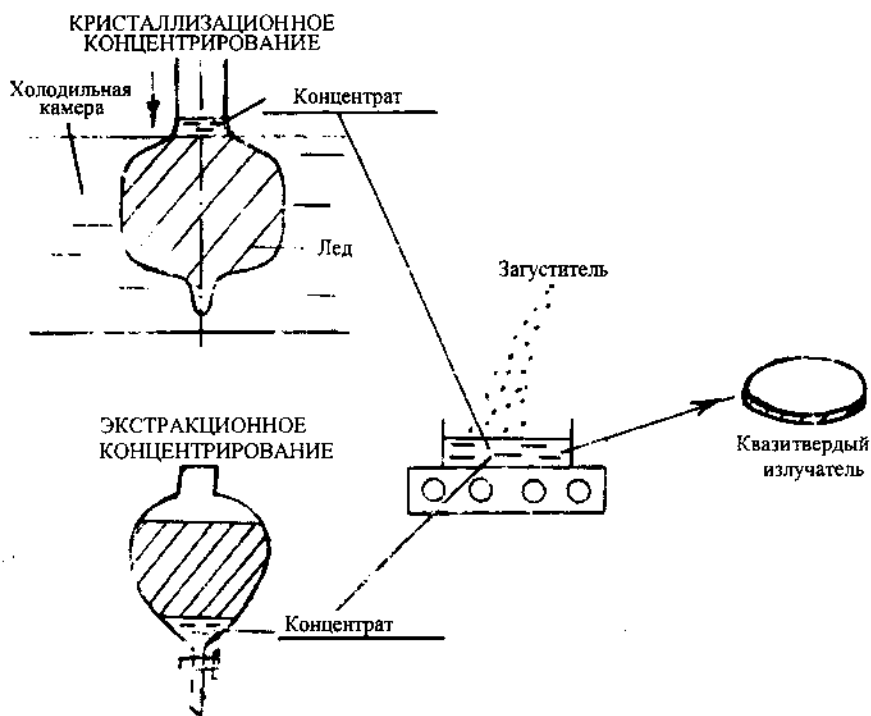


Рис. 6. Схема разработанных способов изготовления квазитвердых излучателей из жидких концентратов.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено та зіставлено із загальним станом проблеми результати автора з прободготовки рідких середовищ для рентгенофлуоресцентного аналізу. Доведено, що найкращими для такого аналізу є квазитверді випромінювачі на основі желатину або агару, полімерні скельця на основі сахарози та полімерні плівки, виготовлені з рідини, зокрема, з рідкого концентрату домішок, що визначаються.

SUMMARY. Results obtained by author on the problem of sample preparation of liquid media for X-Ray fluorescence analysis are summarized and compared with total state of this problem. It is shown that the quasi-solid specimens on the base of gelatine or agar, polymer glasses on the base of sucrose and polymer films prepared from the liquid, in particularly, from liquid concentrate of impurities, are the best ones.

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. -Новосибирск: ВО "Наука", 1994.
2. Blank A.B., Eksperiandova L.P. // X-ray Spectrom. -1998. -27. P. 147—160.
3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Под ред. Н.Ф. Лосева. -Новосибирск: СО "Наука", 1991.
4. Физические методы анализа следов элементов: Пер. с англ. / Под ред. И.П. Алимарина. -М.: Мир, 1967. -С. 227.
5. Смагунова А.Н., Базыкина Е.Н. // Журн. аналит. химии. -1985. -40. -С. 773—776.
6. Автоматический рентгенофлуоресцентный комплекс АСАК-АСЭМ@LAST (<http://www.technolink.spb.ru/index.php?pid=206>, доступно 31.05.2005).
7. USA Pat. № 4665759. -Publ. 1987.
8. А.с. 1594371 СССР, МКИ G 01 N 1/28. -Опубл. 23.09.90; Бюл. № 35.
9. Лямина О.И., Куприянова Т.А., Гимельфарб Ф.А. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 3. -С. 271—276.
10. Mantler M., Taut T. // X-ray spectrom. -1989. -18. -P. 105—108.
11. Щербаков К.Г., Гимельфарб Ф.А. // Журн. аналит. химии. -1993. -48, № 11. -С. 137—143.
12. Пат. 2115913 России, МКИ G 01 N 21/64. -Опубл. 20.07.98; Бюл. № 20.
13. Eksperiandova L.P., Spolnik Z.M., Blank A.B. // Adv. X-ray. Anal. -1995. -38. -P. 735.
14. Пат. 20805А України, МКИ G 01 N 23/223. -Опубл. 27.02.98; Бюл. № 1.
15. Экспериандова Л.П., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б. и др. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. -1999. -Вып. 3(26), № 432. -С. 148—152.
16. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N. // X-Ray Spectrom. -1999. -28. -P. 24—26.
17. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1998. -361. -P. 287, 288.
18. Фокина И.И., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. -1998. -Вып. 2, № 420. -С. 93—96.
19. Семенов А.Д., Соьер В.Г., Каталевский Н.И. // Тр. 3 Всерос. конф. "Анализ объектов окружающей среды" (ЭКОАНАЛИТИКА'98). -Краснодар, 1998. -С. 391—392.
20. Kawauchi Akihiko, Ishida Masahiro, Saitoh Ikuko. // Spectrosc. Lett. -1996. -29, № 6. -P. 979—993.
21. Kosconya A., Guguiaru G., Demeter I. et al. // Nuc. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. -2002. -189. -P. 511—515.
22. Mudher K.D., Singh, Krishnan K., Jayadevan N.C. // Proc. Nucl. and Radiochem. Symp. -Visakhapatnam. -1992. -P. 373—375; РЖХим. -1997, 7 Г 106.
23. Пат. РФ 2139524. -Опубл. 1999.
24. Гордеева В.П., Статкус М.А., Сорокина Н.М. и др. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 8. -С. 834—841.
25. Injuk J., Van Grieken R., Klockenkamper R. et al. // Spectrochim. acta. B. -1997. -52, № 7. -P. 977—984.
26. Pirokawa Fakeshi, Xia Wen, Nishiyama Fumitaka et al. // Anal. Sci. -1995. -11, № 5. -P. 801—807.
27. Тютюнник О.А., Варшал Г.М., Коцеева И.Я. и др. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 4. -С. 392—395.
28. Hurist James A. // Anal. Chim. Acta. -1996. -334, № 3. -P. 331—336.
29. Iwatsuki M., Kyotani T., Koshimizu S. // Anal. Sci. -1997. -13, № 5. -P. 807—813.
30. Wobrauschek P., Strelci C., Kregsamer P. et al. // J. Trace and Microprobe Tech. -1996. -14, № 1. -P. 103—107.
31. Anjos M.J., Lopes R.T., Jesus de E.F.O. et al. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2003. -58. -P. 2227—2232.
32. Costa A.C.M., Anjos M.J., Lopes R.T. et al. // Ibid. -2003. -58. -P. 2199—2204.
33. Уваров А.И., Володин С.А., Ревенко А.Г. // Завод. лаборатория. -1988. -54, № 9. -С. 45—47.
34. Ревенко А.Г., Володин С.А., Уваров А.И. // Там же. -1991. -57, № 4. -С. 29—30.
35. Волков В.Ф., Семенова Е.Б., Герасимов С.А., Синицын В.Н. // Там же. -1988. -54, № 12. -С. 46—51.
36. Rothe G. Koster. // Z. Analyt. Chem. -1964. -201, № 4. -P. 241—245.
37. Экспериандова Л.П., Щербаков И.Б., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б. // Вісн. Харк. ун-ту. Хімія. -2002. -Вип.9(32), № 573. -С. 96—100.
38. Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. -1999. -54, № 11. -С. 1167—1170.
39. Peraniemi Sirpa, Vepsäläinen Jouko, Mustalahti Heikki, Anlgén Markku // Fresenius' J. Anal. Chem. -1992. -344, № 3. -P. 118—122.
40. Iwatsuki Masaaki, Ali Muhammad, Kiotani Tomohiro, Fukasawa Tsutomu // Anal. Sci. -1996. -12, № 1. -P. 71—75.
41. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Якушев А.И. и др. // Завод. лаборатория. -2003. -69, № 9. -С. 6—7.
42. Nagata Noemi, Peralta-Zamora Patricio G., Kubota Lauro T., Bueno Maria Isabel M.S. // Anal. Lett. -2000. -33, № 10. -P. 2005—2020.
43. Yuan H., Liu Y., Jia L. // Fanxi Huanxue. -1989. -51. -P. 652—657.
44. Гайнутдинова Д.Ф. // Завод. лаборатория. -2001. -67, № 8. -С. 6—8.
45. Лозунова С.Г., Лобанов Ф.И., Сарженко И.Н. и др. // Журн. аналит. химии. -1995. -50. -С. 994—998.
46. Prange A. // Spectrochim. Acta B. -1989. -44. -P. 437—441.
47. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. -М.: Химия, 1986.
48. Фокина И.И., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. -1998. -Вып. 2, № 420. -С. 93—96.

Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов"
НАН Украины, Харьков

Поступила 13.06.2005

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ НЕОСНОВНЫХ И СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ГОРНЫХ ПОРОД, ПОЧВ И ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА S4 PIONEER

Представлены особенности разработанных методик определения содержаний 25 элементов в различных типах горных пород с использованием нового автоматического рентгеновского спектрометра S4 PIONEER фирмы Брюкер. Выбраны оптимальные условия измерения для исследуемых элементов. Рассмотрены различные варианты способов учета интенсивности рентгеновского фона: измерение интенсивности излучения для угловых позиций с коротко- и длинноволновой сторон от аналитической линии; использование интенсивности фона для удаленной угловой позиции, интенсивности характеристического излучения рентгеновской трубки. Приведены примеры и практические рекомендации для некоторых аналитических проблем. Представлены диапазоны определяемых содержаний отдельных элементов и результаты оценки метрологических характеристик разработанных методик.

Для решения задач в геологии одним из эффективных является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), который успешно применяется для количественного определения содержаний большого числа элементов в различных типах горных пород, почв, отложений и растительных материалов [1—3]. Успешному применению метода РФА в аналитике способствует хорошо разработанная теория, а также наличие автоматизированных аналитических систем на основе многоканальных и сканирующих спектрометров, оснащенных вычислительными комплексами. В течение последних 17-ти лет аналитическим центром Института земной коры СО РАН накоплен фактический материал по применению рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) для количественного определения содержаний основных (Mg, Al, P, K, Ti, Mn, Fe; спектрометр CPM-25) и следовых (S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Th, U; спектрометр BPA-30) элементов [2, 4—8]. С появлением автоматизированных аналитических систем нового поколения с усовершенствованным программным обеспечением появилась потребность в доработке существующих ранее методик. В настоящем сообщении представлены результаты разработки аналитическим центром методик определения содержания 25 элементов в горных породах различного типа с использованием нового автоматического рентгеновского спектрометра S4 PIONEER фирмы Брюкер (Германия), укомплектованного персональным компьютером Intel Pentium.

Спектрометр S4 PIONEER фирмы Брюкер объединяет в себе аналитические возможности

волнодисперсионного рентгеновского спектрометра и сравнительно малые габариты. Определение содержаний элементов с малыми атомными номерами на этом спектрометре базируется на применении многослойных кристаллов-анализаторов, отпаянного пропорционального счетчика Pro4 Super High Transmission и расположенной близко к пробе рентгеновской трубки со сверхтонким (75 мкм) окном. Спектрометр применим для анализа порошков, твердых тел, жидкостей, пленок. Однако при анализе порошков необходима продувка гелием и из-за этого возможности такого варианта на нашем спектрометре пока не реализованы. Функции и протекание процессов внутри спектрометра контролируют несколько микропроцессоров. Главный процессор координирует внутренние информационные потоки и осуществляет связь с внешним компьютером, обрабатывающим данные.

Программное обеспечение SPECTRA^{plus} рентгеновского спектрометра S4 PIONEER поставляется вместе с библиотекой рентгеновских линий. С помощью этой программы возможна разработка методик для решения конкретных задач, то есть, выбор условий и параметров измерения, измерение калибровочного массива, выбор оптимальных калибровочных уравнений и осуществление математической обработки калибровочного массива стандартных образцов (СО) [10]. Эта возможность использована авторами для разработки методики количественного определения содержаний большого числа элементов в горных породах различного типа.

Анализируемый материал прессовали в таблетки одинаковой плотности с помощью полуавтоматического прессы. Минимальная масса ис-

следуемого образца, необходимого для анализа, составляет 1—1.5 г. Образец должен быть однородным по гранулометрическому и химическому составу (диаметр частиц менее 0.074 мм). В качестве подложки использовали борную кислоту.

При разработке методик определения для отдельных исследуемых элементов в горных породах были выбраны оптимальные условия измерения: угловые позиции для измерения интенсивностей аналитических линий и фона, условия возбуждения (потенциал и сила тока для рентгеновской трубки), толщина и материал фильтра на пути первичного излучения, время измерения интенсивностей. Измерение интенсивностей аналитических линий и фона для набора градуировочных стандартных образцов (СО) обеспечивается программой Loader. Программное обеспечение рентгеновского спектрометра позволяет выбирать оптимальные калибровочные уравнения для учета взаимных влияний элементов и коэффициенты для учета наложения соседних линий с помощью программы Fquant. На рис. 1 в качестве примера представлены варианты градуировочных графиков для Ni. График на рис. 1, а построен по интенсивностям линий за вычетом фона, а на рис. 1, б показан вид графика после введения поправок на взаимные влияния элементов способом стандарта фона.

В табл. 1 в качестве примера приведены величины интенсивностей для некоторых аналитических линий и фона. Измерения выполнены для следующих условий: напряжение на рентгеновской трубке 40 или 50 кВ, сила тока 60 или 50 мА, время измерения 50 с. В таблице пред-

Т а б л и ц а 1

Интенсивности аналитических линий и фона (Rh-анод, $t=50$ с, образец — ДВТ)

Линия	C_A , ppm	I_L	I_Φ	D , ppm
PbL $_{\beta 1}$	40	383	5362	3.6
ZnK $_{\alpha}$	60	2320	2905	0.3
NiK $_{\alpha}$	4	212	1552	0.3
MnK $_{\alpha}$	140	731	654	1.0
BaL $_{\alpha}$	50	24.2	117.3	5.1
SK $_{\alpha}$	60	116	141	1.5

ставлено число импульсов в секунду. Отметим, что значения пределов обнаружения D оценивались программой Fquant ориентировочно. В зависимости от типа горной породы интенсивность фона изменялась примерно в 2 раза. Нами детально исследованы различные варианты учета рентгеновского фона для некоторых типичных ситуаций. Показано, что в ряде случаев вариант измерения фона с коротковолновой и длинноволновой стороны от угловой позиции аналитической линии не является оптимальным. Рис. 2 иллюстрирует это положение. Рассмотрены случаи регистрации излучения Ba с использованием его BaL $_{\alpha}$ -линии для образцов с различным содержанием TiO $_2$ и Ba. Содержания отдельных элементов взяты из работ [11, 12]. На рис. 2, а показан скан в случае малого содержания как TiO $_2$, так и Ba (соответственно 0.012 и 0.007 %). В данном случае содержание Ba существенно выше его предела обнаружения для

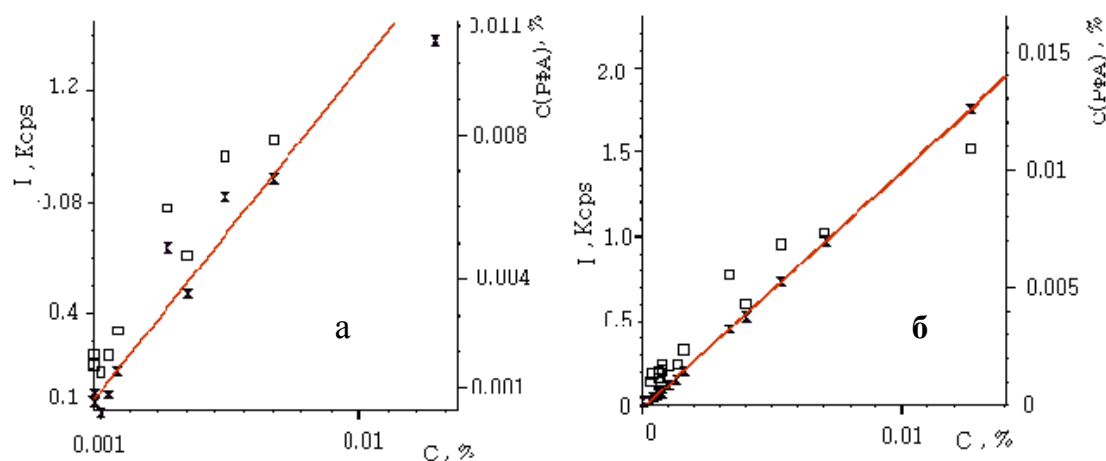


Рис. 1. Градуировочный график для Ni: а — без учета взаимных влияний элементов; б — после введения поправок на взаимные влияния элементов.

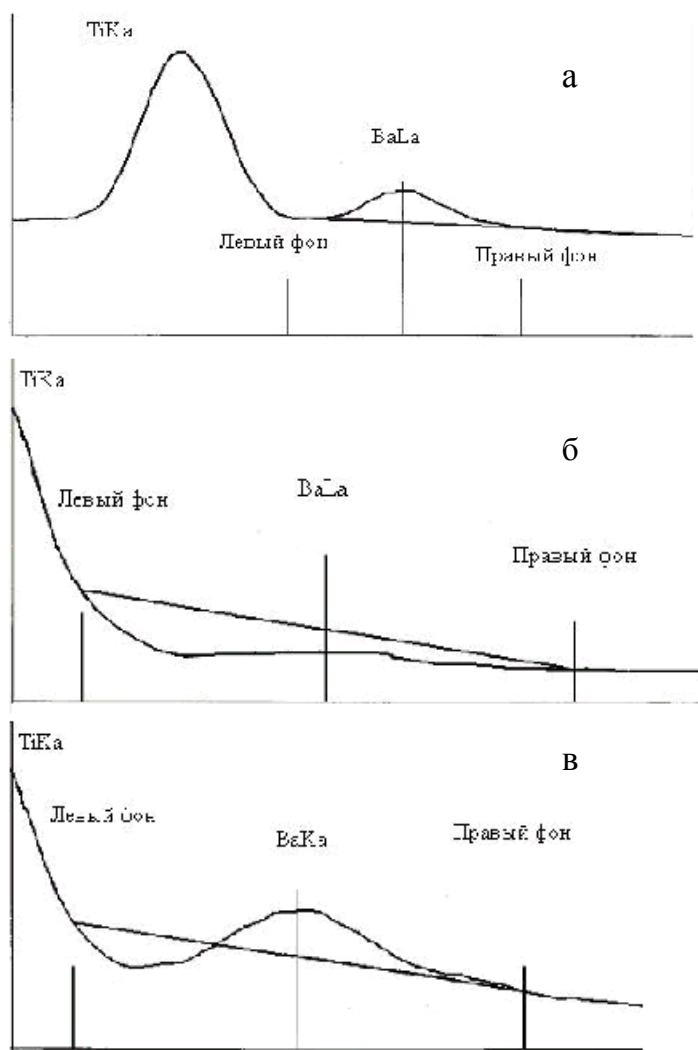


Рис. 2. Скан спектра в районе BaL_{α} -линии. а — Образец СО ДВГ: TiO_2 — 0.012, Ва — 0.007 %; б — образец СО DNC: TiO_2 — 0.48, Ва — 0.0114 %; в — образец СО GM: TiO_2 — 0.212, Ва — 0.034 %.

выбранных условий эксперимента.

С использованием этого образца были выбраны угловые позиции для измерения фона с коротковолновой (левый фон) и длинноволновой (правый фон) сторон от аналитической линии. Рис. 2, б показывает, что при увеличении содержания TiO_2 длинноволновый хвост линии TiK_{α} будет существенно увеличивать интенсивность левостороннего фона для BaL_{α} -линии. В этом случае зарегистрированная интенсивность BaL_{α} -линии после вычета среднего фона будет отрицательной величиной. Из рис. 2, в очевидно, что будет иметь место существенное занижение интенсивности BaL_{α} -линии и соответственно определяемой концентрации Ва.

Рис. 3 и 4 характеризуют проблемы выбора фоновых позиций в области длин волн CrK_{α} — CeL_{α} -линий и NiK_{α} — RbK_{α} -линий. В первом диапазоне длин волн расположены аналитические линии Cr, V, Ce и Nd, а во втором — Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Th и U. Отметим, что близкие по величине интенсивности, зарегистрированные для ZnK_{α} - и CuK_{α} -линий, объясняются вкладом излучения меди от деталей спектрометра. Для последнего набора элементов проверено и рекомендовано использование одной угловой позиции для определения фона всех перечисленных элементов [2]. Применение этого варианта учета фона позволяет избежать ошибок в случае близкого расположения линий в спектре. Такой подход позволяет также снизить затраты на проведение анализа. Выбранная угловая позиция на рис. 4 условно обозначена как HgL_{α} . Эта же интенсивность фона применялась для введения поправок на взаимные влияния элементов в способе стандарта фона. Фоновые коэффициенты K , устанавливающие отношение интенсивностей I_{ϕ} и $I_{\phi 1}$, в соотношении:

$$I_{\phi} = K \cdot I_{\phi 1} \quad (1)$$

для каждой аналитической линии определяются экспериментально. Отметим, что такой вариант возможен только при стабильно работающей рентгеноспектральной аппаратуре. В любом случае для этого варианта необходимо постоянно оценивать величину коэффициента K в соотношении (1) для каждой из аналитических линий. Кроме этого, при наличии вклада в регистрируемую интенсивность аналитической линии излучения исследуемого элемента от деталей спектрометра (рентгеновской трубки, коллиматора и др., в нашем случае это верно для CuK_{α} -линии) определение уровня фона вблизи от аналитической линии может оказаться недостаточным для оценки его величины на месте линии.

Диапазоны определяемых элементов (в %) составили: 0.003–1.7 для Cl, 0.0012–0.44 для S, 0.01–2.15 для P_2O_5 , 0.01–5.69 для K_2O , 0.09–10.0 для CaO, 0.005–2.7 для TiO_2 , 0.0003–0.04 для V, 0.0006–0.32 для Cr, 0.014–1.04 для MnO, 0.47–10 для Fe_2O_3 , 0.0002–0.0159 для Co, 0.0003–0.22 для Ni, 0.0004–0.074 для Cu, 0.0015–0.2

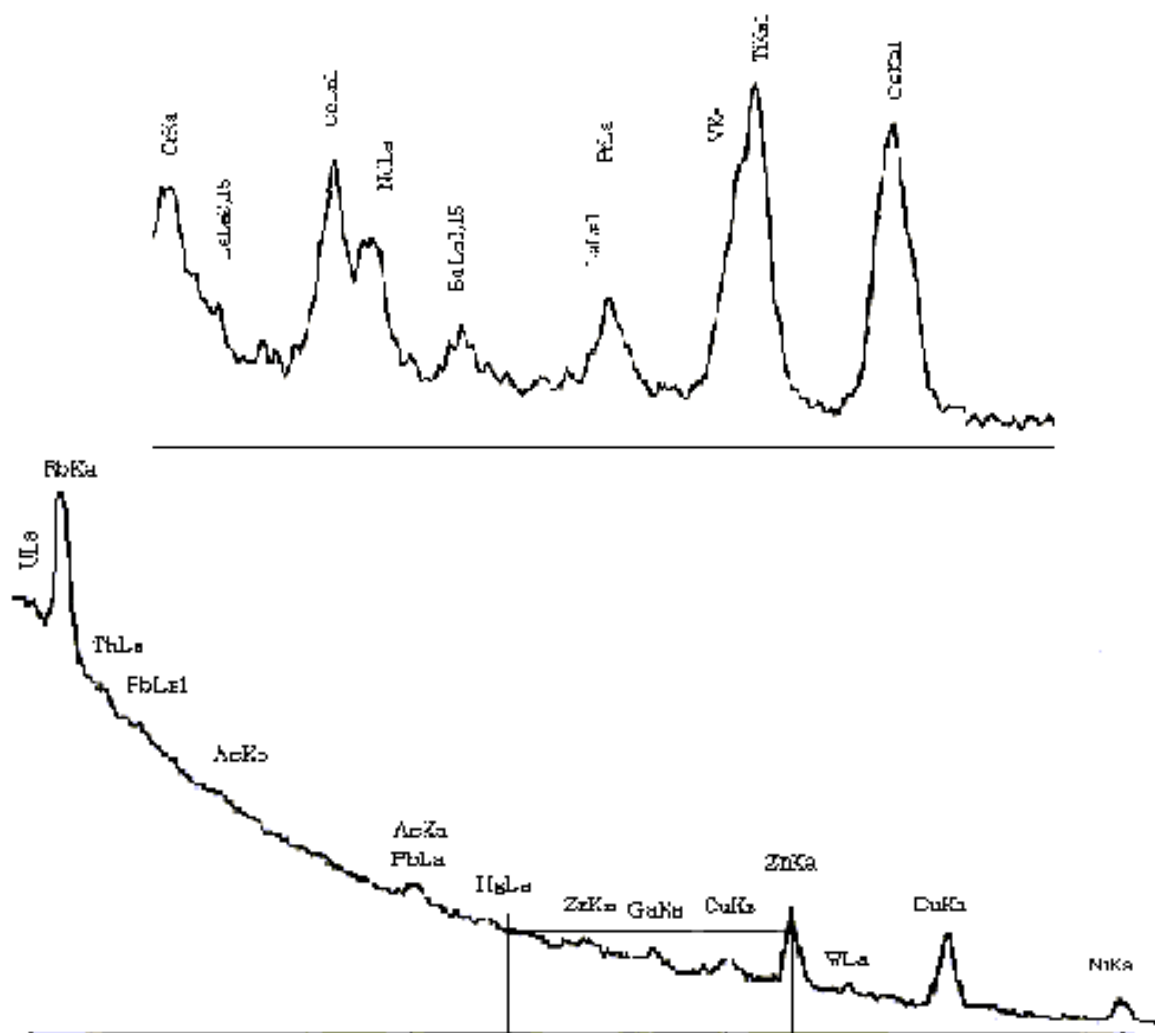


Рис. 3. Скан спектра в районе CrK_α — CeL_α -линий. Образец СО СГХМ-3: TiO_2 — 0.212, V — 0.0075, Cr — 0.0029, Ba — 0.034, La — 0.022, Ce — 0.05, Nd — 0.03 %.

Рис. 4. Скан спектра в районе NiK_α — RbK_α -линий. Образец СО СИ-2: Ni — 0.0005, Cu — 0.0004, Zn — 0.003, Ga — 0.0002, As — 0.0002, Rb — 0.0015, Pb — 0.0013, Th — 0.00018, U — 0.0001 %.

для Zn, 0.0004–0.2 для Rb, 0.0002–0.04 для Sn, 0.0019–0.32 для Ba, 0.0007–0.022 для La, 0.001–0.05 для Ce, 0.001–0.01 для Nd, 0.0004–230 для Pb, 0.0002–0.013 для Th и 0.0001–0.0063 для U. Практика показала, что для обеспечения приемлемой правильности целесообразно калибровать варианты методик для определенных типов горных пород. Например, мы выделяем обычно изверженные горные породы, карбонатные породы и отдельно почвы и отложения. Вследствие недостаточного количества СО отдельных типов горных пород с аттестованными содержаниями конкретных элементов возможно применение отдельных СО в разных вариантах методик.

Программное обеспечение рентгеновского спектрометра S4 EXPLORER позволяет выбирать оптимальные калибровочные уравнения с помощью программы Fquant и выполнять математическую обработку результатов измерения интенсивностей набора СО, используемого для калибровки методики. С помощью этой же программы вычисляли коэффициенты для учета вклада наложения линий, длины волн которых близки к длинам волн определяемых элементов. В программном обеспечении предлагается следующий вариант калибровочного уравнения:

$$C_i = m_i \cdot I_i \cdot (1 + \sum \alpha_{ij} \cdot I_j), \quad (2)$$

где C_i и I_i — концентрация и интенсивность

аналитической линии калибруемого элемента, исправленная в соответствии с фоном; m_i — наклон калибровочного графика; I_j — интенсивности матричных элементов, с поправкой на фон.

При калибровке уравнений с помощью метода наименьших квадратов в качестве параметра минимизации использованы относительные квадратичные отклонения концентраций:

$$\sum_n \left(\frac{C_n^{chem} - C_n^{XRF}}{C_n^{chem}} \right)^2, \quad (3)$$

где C_n^{chem} — аттестованные, C_n^{XRF} — вычисленные значения концентрации n -го СО.

Стандартные образцы, используемые для калибровки отдельных определяемых элементов, выбирались из коллекции СО кислого, основного, ультраосновного, карбонатно-силикатного и карбонатного составов, имеющихся в наличии в нашей лаборатории (более 100 отечественных и зарубежных СО). При расчете градуировочных характеристик для каждого определяемого элемента некоторые СО были исключены из калибровочного массива по следующим причинам: 1) значение концентрации определяемого элемента для данного СО не аттестовано или определено ориентировочно, то есть число результатов измерений для этого образца было недостаточным на стадии аттестации; 2) аттестованное значение концентрации определяемого элемента ниже предела обнаружения; 3) матрица СО резко отличается от матриц основного калибровочного массива.

Оценка метрологических характеристик методик определения содержаний элементов в соответствии с новым ГОСТом (Р ИСО 5725-2000) является довольно трудоемкой задачей. Поэтому в настоящее время их оценка выполнена только для некоторых из разработанных нами методик. По результатам метрологических исследований сделан вывод о том, что метрологические характеристики для большинства элементов в пределах исследованных диапазонов соответствуют методикам I—III категории точности. Предел обнаружения для разработанной методики рассчитывался по формуле:

$$C_{\min} = \frac{\sqrt[3]{I_{\Phi}}}{\bar{I}} \cdot C, \quad (4)$$

где $\bar{I}$ — разность между средним значением интенсивности, измеренной на месте аналитичес-

кой линии, и интенсивностью фона I_{Φ} ; C — концентрация определяемого элемента в данном образце. Для выбранных условий количественного определения предел обнаружения составил (в ppm): 1 для V и Co, 1.5 для Ni, Zn, $S_{\text{общ}}$ и Ga, 2 для Cr и Cu, 2.5 для MnO и Fe_2O_3 $_{\text{общ}}$, 3 для Cl, Sn и Pb, 5 для La и K_2O , 6 для P_2O_5 и TiO_2 , 7 для Ce, 9 для Nd, 12 для Ba.

Для образцов с большими концентрациями углерода (получены химическим обогащением углистых сланцев) разработана методика, в которой для поправок на взаимные влияния элементов дополнительно использована интенсивность аналитической линии SK_{α} . Введение этой поправки позволило снизить ошибки определения концентраций исследуемых элементов до приемлемого уровня. Определение содержания углерода выполнено нами в диапазоне от 1 до 100 %.

В рамках программы GEOPT (An International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories — Международное профессиональное тестирование аналитических геохимических лабораторий) [12] выполнено определение содержаний ряда элементов в образце отложений (15 раундов, апрель 2004 г.). Тестирование организовано Международной ассоциацией геоаналитиков. В 15-м раунде принимали участие 79 лабораторий, в том числе 3 из России. Условия тестирования предполагают, что лаборатории-участники выдают после проведения анализа по одному результату определения концентрации для каждого элемента. По определявшимся на используемом в нашей работе рентгеновском спектрометре PIONEER элементам в аналитическом центре ИЗК СО РАН другими методами были получены следующие данные (табл. 2).

Здесь использованы следующие обозначения: VRA — РФА на спектрометре VRA-30 (аналитики Худоногова Е.В. и Штельмах С.И.); ЭД — энергодисперсионный РФА на спектрометре с поляризатором (аналитик Ревенко В.А.); ICP MS — масс-спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (аналитики Пантеева С.В. и Маркова В.В.) и АЭА — атомно-эмиссионный спектральный анализ, спектрограф ДФС-13 (аналитики Щербань В.В. и Володина Н.Н.). Качество представленных результатов оценивается в программе GeoPT по критерию $Z = (X - X_a) / H(a)$, X — результат анализа; X_a — принятое содержание элемента в исследуемом образце; $H(a)$ — допустимая погрешность результата анализа.

Т а б л и ц а 2

Сопоставление результатов РФА и данных, полученных другими методами анализа (в ppm)

Элемент	ГЕОРТ	Ац, PIONEER	Z	АЭА	ICP MS	РФА
Ba	272.6	293	1.1	280	241.2	ЭД 292
La	16.3	16.6	0.2		15.5	
V	197.9	212	1.0	190		
Ce	34.4	29.6	-1.5		33.9	
Nd	20.2	18.2	-1.0		17.5	
Cr	77.4	72.6	-0.7	65		
Co	23.7	25.7	0.8	23		
Ni	29.0	36.6	2.7	36		VRA 50
Zn	92.6	98.7	0.8			ЭД 86.7, VRA 89.5
Pb	17.4	18.2	0.5		12.4	ЭД 34.6 , VRA<13
Rb	32.9	37.2	1.4		32.3	ЭД 39.6 , VRA 33.4

Результаты международного тестирования получены в августе 2004 года (см. колонку "ГЕОРТ" в табл. 2). Жирным шрифтом выделены результаты, для которых величина $Z > 2$. Видно хорошее совпадение полученных нами результатов для большинства исследуемых элементов. Результаты определения содержания Ni в этом образце (PIONEER, АЭА и VRA) оказались завышенными (диапазон концентраций Ni по данным, полученным в 53 лабораториях, составил 12—44.7 ppm). Разработанные методики определения содержания исследуемых элементов внедрены в практику аналитического центра Института земной коры СО РАН.

Таким образом, разработаны методики рентгенофлуоресцентного определения содержания оксидов P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO и Fe_2O_3 , а также Cl, S, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th и U в горных породах. Рассчитанные метрологические характеристики методик, реализованных с использованием рентгеновского спектрометра с дисперсией по длинам волн S4 PIONEER, показали, что методики соответствуют I—III категориям точности и их можно рекомендовать для анализа горных пород, почв и отложений.

РЕЗЮМЕ. Представлено особливості розроблених методик визначення вмісту 25 елементів у різних типах гірських порід з використанням нового автоматичного рентгеновського спектрометра S4 Pioneer фірми Брюкер. Обрано оптимальні умови вимірювання для дослід-

жуваних елементів. Розглянуто різні варіанти способів урахування інтенсивності рентгеновського фону: вимірювання інтенсивності випромінювання для кутових позицій з коротко- та довгохвильових боків від аналітичної лінії; використання інтенсивності фону для віддаленої кутової позиції, інтенсивності характеристичного випромінювання рентгеновської трубки. Наведено приклади та практичні рекомендації щодо деяких аналітичних проблем. Подано діапазони вмісту окремих елементів, що визначаються, і результати оцінки метрологічних характеристик розроблених методик.

SUMMARY. This paper presents the specific features of developed techniques for the determination of 25 element contents in different types of rocks using new Bruker S4 Pioneer automated spectrometer. The optimum measuring conditions of analyzed elements were selected. One studied in detail the different variants of procedures for accounting for a X-ray background intensity such as a measurement of a radiation intensity at angular positions on a short and long wavelength side of an analytical line, use of a background intensity at a distant angular position, use of an intensity of scattered characteristic radiation from an X-ray tube. The examples and practical recommendations for some analytical problems are presented. The analyzed material (about 1 g) is pressed into pellets of an equal density. The boric acid is used as a pellet substrate. The ranges of analyzed contents were presented. The metrological characteristics of the developed technique were calculated.

1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. -Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1984.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. -Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1994.
3. Ревенко А.Г. Proc. 1-st Intern. School on Contemporary Physics. Appl. Nuclear Physics (Ulaanbaatar, Mongolia, 2000). Ulaanbaatar: University Press, 2002. -Р. 5—54.
4. Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Ясныгина Т.А. // Тез. докл. Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-96". -Краснодар: КубГУ, 1996. -С. 155—157.
5. Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Тьков А.В., Ясныгина Т.А. Применение рентгеновских лучей в науке и технике. -Иркутск: ИГУ, 1995. -С. 58—68.
6. Китов Б.И., Ревенко А.Г., Ясныгина Т.А. и др. // Аналитика и контроль. -1999. -3, № 3. -С. 16—20.
7. Худогова Е.В., Черкашина Т.Ю., Ревенко А.Г. // Там же. -2001. -5, № 4. -С. 409—416.
8. Revenko A.G. X-Ray Spectrometry. -2002. -31, № 3. -Р. 264—273.

9. Ревенко А.Г. // Аналитика и контроль. -2002. -6, № 3. -С. 231—246.
10. Сб. инструкций "Spectraplus" для пользователей спектрометра S4 Explorer.
11. Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы

состава природных сред. -Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988.

12. Govindaraju K. Geostandards Newsletter: Special Issue. -1994. -Vol. 18.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск

Поступила 08.06.2005

УДК 543.258:543.8

Г.К. Зиятдинова, Г.К. Будников

КУЛОНОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ АНТИОКСИДАНТОВ

Разработаны способы кулонометрического определения индивидуальных антиоксидантов в модельных растворах, лекарственных препаратах и биологических жидкостях человека с применением электрогенерированных титрантов — галогенов. Величины относительного стандартного отклонения составили 0.01—0.09. Найдены стехиометрические коэффициенты и предложены соответствующие схемы реакций.

Антиоксиданты (АО) — это важнейший объект исследования и анализа в науках о жизни. Причины такого внимания много. Одна из них состоит в профилактике старения организма и свободнорадикальных патологий, таких, как заболевания сердечно-сосудистой системы, неврологические, онкологические и другие заболевания [1—3].

Интерес к исследованию соединений, которые способны предотвращать процессы свободнорадикального окисления в клетках, впервые проявили биофизики и физиологи. Позже к решению таких задач пришли химики. В результате их плодотворного сотрудничества мы сейчас имеем огромный массив информации об АО, их функциях в живом организме, а благодаря химикам-синтетикам значительно расширен круг соединений этого типа.

АО — вещества различной химической природы, способные тормозить или устранять неферментативное свободнорадикальное окисление органических соединений различными формами кислорода. Биоантиоксиданты, подавляя свободнорадикальное окисление, регулируют степень влияния окисления на большинство метаболических процессов. Конечным итогом действия АО является создание оптимальных условий для метаболизма и обеспечение нормального роста клеток и тканей.

АО, функционирующие в живом организме (биоантиоксиданты), играют важную роль, защищая от неферментативного свободнорадика-

льного окисления биосубстраты, например легкоокисляющиеся липиды и, в частности, жиры и жирные кислоты мембранных образований клетки. Биоантиоксиданты являются необходимыми компонентами всех тканей и клеток живых организмов, где они в нормальных физиологических концентрациях поддерживают на низком стационарном уровне свободнорадикальные окислительные процессы. В норме расходование антиоксидантов и пополнение ими тканей живых организмов сбалансировано.

Биоантиоксиданты — это, как правило, полифункциональные соединения, антиокислительная функция которых выражена в разной степени. Различают АО, основная биологическая функция которых определяется или связана с антиоксидантной активностью, например токоферолы, и соединения, обладающие антиоксидантным действием, биологическая функция которых не связана с антиокислительными свойствами, например, антибиотики, обладающие в первую очередь бактерицидными свойствами, но оказывающие также антиоксидантное действие.

Биологическая активность АО обусловлена стереоэлектронными эффектами ароматического и хроманового колец, орто- и пара-положением гидроксильных групп, их трет-бутильным экранированием, образованием семихинонных форм, тиолсодержащими соединениями, хелатированием металлов переменной валентности, рецепторным взаимодействием с клеточной мембраной и т.д.

© Г.К. Зиятдинова, Г.К. Будников, 2005

Индивидуальные биоантиоксиданты создают антиоксидантную систему, определяющую антиоксидантную активность живых тканей. К числу наиболее эффективных и распространенных АО относятся токоферолы (витамин Е), ряд фенолов (эвгенол и его производные) и полифенолов (конидендрин, пирокатехин, производные галловой кислоты), флавоноиды (рутин, кверцетин), убихиноны, некоторые стероидные гормоны, фосфолипиды, в том числе лецитин, кефалин. Сюда же следует отнести аскорбиновую, лимонную, никотиновую, дегидрокофеиновую и бензойную кислоты и их соли, серосодержащие аминокислоты (цистеин, глутатион), серотонин, адреналин, билирубин, белки крови [4, 5].

В настоящее время активно развиваются способы определения АО в различных объектах, в частности, в пищевых продуктах, лекарственных препаратах и биосубстратах.

В основу методов определения положены свойства молекул АО окисляться как в растворе, в присутствии окислителей, так и на поверхности электродов из материалов различной природы [6—8]. Кроме того, как следует из структурных особенностей АО, эти соединения обладают способностью поглощать свет в широкой области спектра и поэтому могут быть количественно определены методами спектроскопии [9, 10].

Цель исследования — разработать способы кулонометрического определения важнейших АО с применением электрогенерированных галогенов.

Электрогенерацию галогенов осуществляли на потенциостате П-5827 М при постоянной силе тока 5.0 мА из водных 0.2 М растворов КСl и КВr в 0.1 М Н₂SO₄ и КI на фоне виннокислого буферного раствора с рН 3.56. Кроме того, электрогенерацию брома и иода проводили из 0.2 М (С₂Н₅)₄NBr в 0.1 М НСlO₄ и 0.1 М (С₂Н₅)₄NI в 0.5 М NaClO₄ в ацетонитриле соответственно, со 100 %-м выходом по току.

Рабочим электродом служила гладкая платиновая пластинка площадью 1 см², вспомогательным электродом — платиновая спираль, отделенная полупроницаемой перегородкой от анодного пространства ячейки. Конечную точку кулонометрического титрования определяли амперометрически с двумя поляризованными игольчатыми платиновыми электродами (ΔE=300 мВ). Кривая кулонометрического титрования имеет следующий вид: _____/.

Кулонометрическое определение АО прово-

дили следующим образом. В кулонометрическую ячейку вносили 20.0 мл фонового раствора и аликвоту исследуемого раствора (0.2÷2.0 мл). Для титрования брали аликвоты с таким расчетом, чтобы время титрования не превышало 5 мин.

Фиксировали изменение индикаторного тока во времени. По перегибу на индикаторных кривых находили конечную точку титрования и рассчитывали массу вещества по формуле:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{nF},$$

где *I* — сила тока, А; *t* — время достижения конечной точки титрования, с; *M* — молярная масса вещества, г/моль; *n* — число электронов, участвующее в реакции; *F* — постоянная Фарадея 96500 Кл/моль.

В работе использовали реактивы марок ос.ч., х.ч., ч.д.а. и фармакопейной чистоты.

Ацетонитрил очищали кипячением с перманганатом калия в колбе с обратным холодильником и отгоняли над оксидом фосфора (V).

В качестве стандартных растворов α-токоферола и ретинола использовали раствор витамина Е в масле с содержанием α-токоферил-ацетата 97.7 % и раствор ретинола пальмитата в масле с содержанием 55 %. Навеску антиоксиданта (0.6—0.8 г) омыляли трехкратным избытком спиртового раствора КОН в течение 30 мин на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Полученные прозрачные спиртовые растворы α-токоферола и ретинола переносили в мерную колбу, разбавляли до метки спиртом и, после стандартизации, использовали в качестве стандарта.

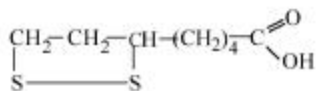
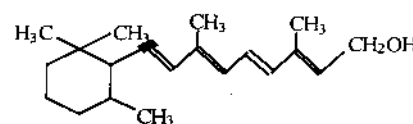
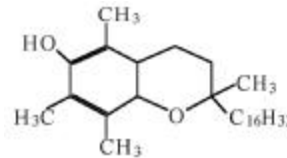
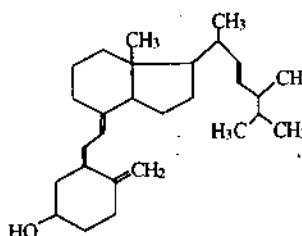
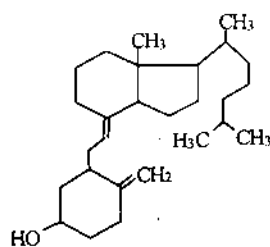
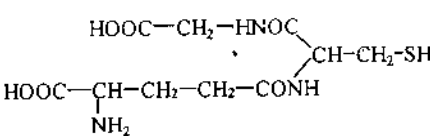
Применяли эргокальциферол производства ОАО Фармакон (Санкт-Петербург) и холекальциферол фирмы Мерк КГаА (Германия).

В качестве стандартного раствора сывороточного альбумина использовали лиофильный альбумин из человеческой сыворотки производства REANAL (Венгрия) и в качестве рабочего — 10 %-й раствор сывороточного альбумина человека (Казанское предприятие по производству бактериальных препаратов), полученный путем фракционирования плазмы человеческой крови, свободной от вирусов СПИДа и гепатита.

Для кулонометрического определения АО были исследованы кулонометрические титранты-окислители — галогены I₂, Br₂, Cl₂. Для выяснения стехиометрии реакций проводили кулонометрическое титрование стандартных раст-

Т а б л и ц а 1

Стехиометрические коэффициенты в реакциях антиоксидантов с электрогенерированными галогенами ($n=5$, $p=0.95$)

Соединение	Структурная формула	Титрант	Соотношение $v(\text{в-ва}) : v(\text{Hal}_2)$
Липоевая кислота		Cl ₂ Br ₂ I ₂	1:5 1:2 1:2
Ретинол		Br ₂	1:2
α-Токоферол		Cl ₂ Br ₂	1:1 1:1
Эргокальциферол		Br ₂	1:7
Холекальциферол		Br ₂	1:3
Глутатион		Cl ₂ Br ₂ I ₂	1:3 1:3 1:1
Сывороточный альбумин человека		Br ₂ I ₂	1:73 1:64

воров. Результаты кулонометрического титрования позволили установить стехиометрические коэффициенты реакций важнейших АО с электрогенерированными галогенами (табл. 1).

Исходя из результатов кулонометрическо-

го определения, можно предложить схемы взаимодействия. Так, для серосодержащих АО (липовой кислоты, глутатиона, сывороточного альбумина человека) характерно окисление тиольных и дисульфидных групп до сульфо- и сульфоксидной групп (схемы (1)–(5)).

Для жирорастворимого АО α-токоферола реакция протекает, видимо, с образованием α-токоферилхинона [11] по схеме (6).

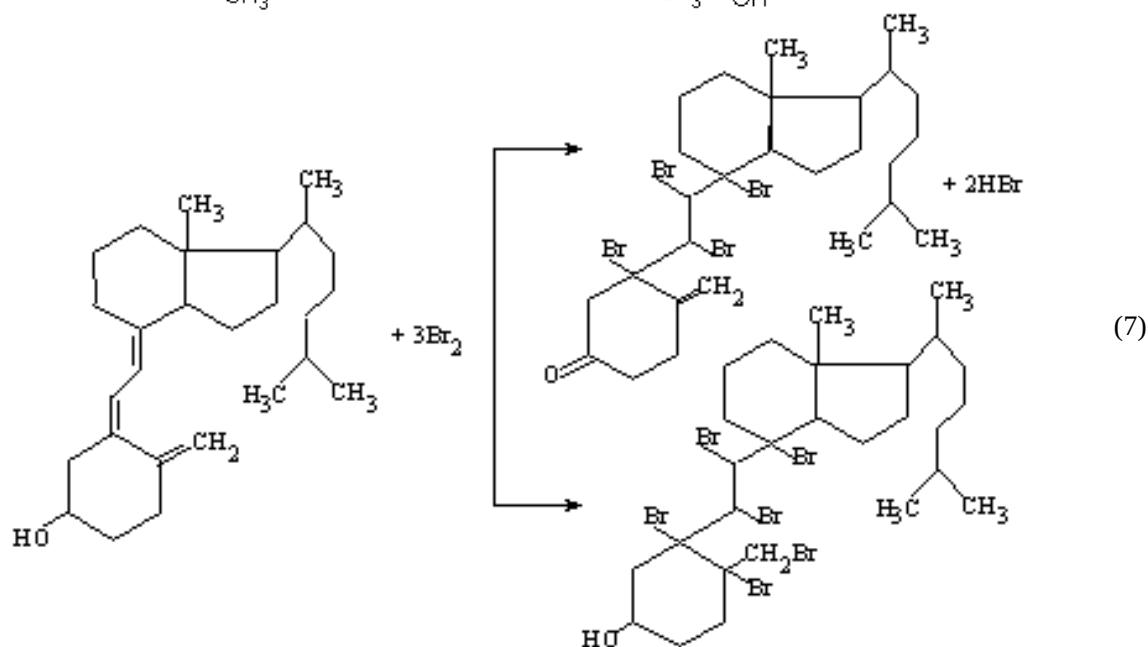
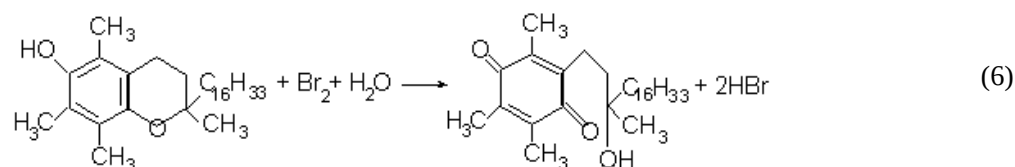
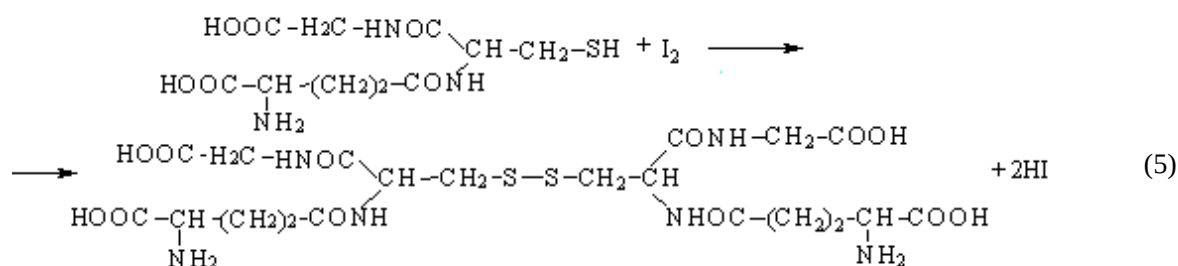
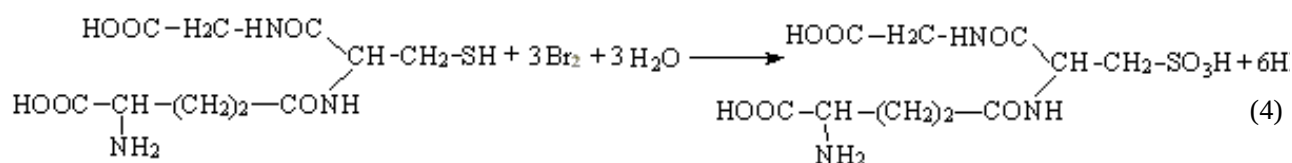
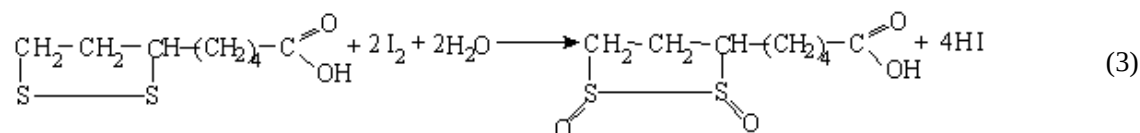
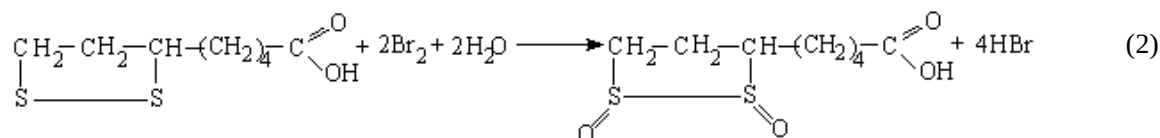
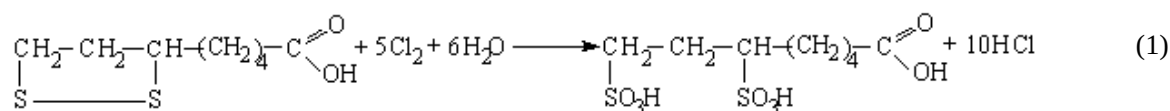
Поскольку стехиометрические коэффициенты окисления α-токоферола бромом и хлором одинаковы, то можно предложить аналогичную схему и для электрогенерированного хлора. При титровании стандартных растворов α-токоферола электрогенерированными галогенами установлено, что йод медленно окисляет α-токоферол. Это затрудняет установление конечной точки титрования и поэтому не позволяет использовать йод в качестве кулонометрического реагента.

Исходя из результатов кулонометрического титрования холекальциферола, можно предложить схему взаимодействия (схема (7)).

Для ретинола и эргокальциферола возможны различные пути реакции окисления, поэтому требуются дополнительные исследования с применением методов спектроскопии.

На основе полученных результатов проведено определение АО в модельных растворах (табл. 2).

Разработан способ кулонометрического определения глутатиона в крови человека. В основе определения лежит предварительное осаждение белков трихлоруксусной кислотой с последующим осаждением и изолированием глутатиона раствором сульфата кад-



Т а б л и ц а 2

Результаты кулонометрического определения антиоксидантов в модельных растворах с помощью, электрогенерированных галогенов ($n=5$, $p=0.95$)

Определяемое соединение	Титрант	Введено	Найдено	S_r	
		мкг			
Липоевая кислота	Cl_2	48	48.0 ± 0.9	0.02	
		96	93 ± 1	0.01	
		192	192 ± 1	0.01	
	Br_2	96	98 ± 1	0.01	
		192	198 ± 5	0.01	
		288	287 ± 3	0.01	
	I_2	96	96 ± 3	0.02	
		192	191 ± 4	0.02	
		288	282 ± 3	0.02	
	Ретинол	Br_2	2378	2330 ± 40	0.01
			4756	4800 ± 50	0.01
			7134	7230 ± 40	0.01
Эргокальциферол	Br_2	31	26 ± 2	0.05	
		63	63 ± 3	0.03	
		78	88 ± 3	0.03	
Холекальциферол	Br_2	50	56 ± 4	0.05	
		75	74 ± 2	0.02	
		100	103 ± 7	0.04	
Глутатион	Br_2	42	40 ± 4	0.07	
		168	169 ± 12	0.05	
		253	257 ± 5	0.01	
	I_2	73	71.7 ± 0.2	0.01	
		168	155 ± 7	0.03	
		211	198 ± 7	0.02	
	Cl_2	42	45 ± 2	0.04	
		168	165 ± 5	0.02	
		211	203 ± 8	0.03	

мия. При этом другие редуцирующие вещества, способные мешать определению, остаются в растворе [12]. Осадок, содержащий глутатион, растворяли в 1 М НСl. Полученный прозрачный раствор титровали электрогенерированным бромом и иодом. Результаты кулонометрического определения глутатиона представлены в табл. 3.

Другой важнейший АО — сывороточный альбумин. Разработана методика его кулонометрического определения в сыворотке крови че-

Т а б л и ц а 3

Результаты кулонометрического определения глутатиона в крови человека ($n=5$, $p=0.95$)

Титрант	Содержание глутатиона, г/л	S_r	Титрант	Содержание глутатиона, г/л	S_r
Br_2	0.59 ± 0.07	0.07	Br_2	0.54 ± 0.04	0.08
I_2	0.61 ± 0.06	0.08	I_2	0.57 ± 0.07	0.09

Т а б л и ц а 4

Результаты кулонометрического определения альбумина в сыворотке крови с помощью электрогенерированного брома ($n=5$, $p=0.95$)

Найдено кулонометрически, г/л	S_r	Найдено контрольным методом*, г/л	S_r
46 ± 1	0.02	45 ± 6	0.07
40 ± 2	0.04	41 ± 5	0.08
36 ± 2	0.04	33 ± 8	0.09
38 ± 2	0.04	37 ± 5	0.07
30 ± 2	0.05	28 ± 6	0.09

* Спектрофотометрическое определение альбумина в сыворотке крови [12].

ловека. В пробирку помещали 0.5 мл сыворотки крови, добавляли до 10.0 мл 26 %-й раствор Na_2SO_4 и тщательно встряхивали. Затем вносили 3.0 мл диэтилового эфира, интенсивно перемешивали и центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об/мин. Прозрачный центрифугат содержит сывороточный альбумин [12]. Аликвоту (0.1 мл) исследуемого раствора вносили в электрохимическую ячейку и титровали электрогенерированным бромом. Результаты кулонометрического определения альбумина в сыворотке крови сопоставляли с данными спектрофотометрического определения (табл. 4).

Предложенные кулонометрические способы определения глутатиона и альбумина в биологических жидкостях с нижней границей определяемых концентраций $2 \cdot 10^{-6}$ и $3.8 \cdot 10^{-8}$ М соответственно характеризуются хорошей воспроизводимостью и обеспечивают высокую производительность, что позволяет рекомендовать их для применения в клинических лабораториях.

Проведенные исследования показали эффек-

Т а б л и ц а 5

Результаты кулонометрического определения антиоксидантов в лекарственных препаратах ($n=5$, $p=0,95$)

Объект	Определяемое соединение	Содержание, мг/мл	Титрант	Найдено, мг/мл	S_r
Раствор эргокальциферола в масле	Эргокальциферол	0.625	Br ₂	0.60 ± 0.02	0.03
Раствор холекальциферола в масле	Холекальциферол	0.5	Br ₂	0.44 ± 0.08	0.04
Раствор ретинола ацетата в масле	Ретинол	41	Br ₂	39 ± 2	0.04
Раствор α-токоферола ацетата в масле	α-Токоферол	300	Br ₂	270 ± 10	0.04
Таблетка липоевой кислоты	Липоевая кислота	25*	Cl ₂	25.0 ± 0.7*	0.03
			Br ₂	24.4 ± 0.5*	0.02
			I ₂	24.8 ± 0.5*	0.02

* Приведено в мг.

тивность кулонометрии при определении содержания действующего вещества в лекарственных препаратах (табл. 5).

Таким образом, разработаны способы кулонометрического определения АО — липоевой кислоты, витаминов А и Е, кальциферолов, глутатиона и сывороточного альбумина человека в модельных растворах, лекарственных формах и биологических жидкостях с величинами относительного стандартного отклонения 0.01—0.09. Установлены стехиометрические коэффициенты реакций указанных соединений с электрогенерированными титрантами — галогенами.

РЕЗЮМЕ. Розроблено засоби кулонометричного визначення індивідуальних антиоксидантів у модельних розчинах, лікарських препаратах та біологічних рідинах людини із застосуванням електрогенерованих титрантів — галогенів. Величини відносного стандартного відхилення склали 0.01—0.09. Знайдено стехіометричні коефіцієнти і запропоновано відповідні схеми реакцій.

SUMMARY. Methods for coulometric determination of individual antioxidants in model solutions, pharmaceuticals and human biological fluids using electrogenerated halogens as titrants are proposed. The RSD of determination are 0.01—0.09. Stoichiometric coefficients of the antioxidants reaction with electrogenerated halogens are

established and possible mechanisms of this interactions are discussed.

1. Ghiadoni L., Viridis A., Taddei S. et al. // Amer. J. of Hypertension. -1998. -11, № 4. -P. 174.
2. Hennekens C.H. // Pure and Appl. Chem. -1997. -69, № 10. -P. 2141—2144.
3. Parthasarathy S., Santanam N., Auye N. // Biochem. Pharmacol. -1998. -56, № 3. -P. 279—284.
4. Янковский О.Я. Токсичность кислорода и биологические системы (эволюционные, экологические и медико-биологические аспекты). -С-Пб.: ИГРА, 2000.
5. Diplock A.T. Antioxidants and free radical scavengers. Free radical damage and its control / Ed. by C.A. Rise-Evans, R.H. Burdon. - Amsterdam: Elsevier, 1994. -P. 113—130.
6. Ensafi A.A. // Anal. Lett. -2003. -36, № 3. -P. 591—604.
7. Stone C.G., Cardosi M.F., Davis J. // Anal. Chim. Acta. -2003. -491, № 2. -P. 203—210.
8. Шайдарова Л.Г., Зиганшина С.А., Тихонова Л.Н., Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 12. -С. 1277—1283.
9. Zhenghua S., Shuang H. // Talanta. -2002. -57, № 1. -P. 59—67.
10. Yolanda A., Ostra M., Ubide C. et al. // Talanta. -2002. -57, № 2. -P. 343—353.
11. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 8. -С. 864—866.
12. Балаховский С.Д., Балаховский И.С. Методы химического анализа крови. -М.: Медгиз, 1953.

Казанский государственный университет
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань

Поступила 13.06.2005

Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, А.Н. Иванов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОИАНИЛИНОМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ *

Проведено сравнительное изучение потенциометрических холинэстеразных сенсоров на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных полианилином различного строения. Химически синтезированный полианилин, допированный камфорсульфоновой кислотой, показал более высокий сигнал на субстраты холинэстераз, тогда как полианилин, получаемый электрополимеризацией на тонком слое нафтона, обеспечил более высокую чувствительность определения пестицидов антихолинэстеразного действия. Показана возможность определения хлорпирифос-метила и паратион-метила с пределами обнаружения 5 и 0.5 нМ соответственно. Предложен способ определения остаточных количеств пестицидов в виноградном соке с электрохимической пробоподготовкой.

Создание средств оперативного контроля качества продуктов питания и загрязнения окружающей среды — одна из насущных задач современной аналитической химии [1]. Хотя инструментальные методы (ВЭЖХ или хромато-масс-спектрометрия), способны определить качественный и количественный состав объекта любой сложности, применительно к токсическим веществам остаются две проблемы — оперативность предоставления информации и оценка совокупного действия токсикантов на человека. Их решение может быть связано с созданием биосенсоров, в которых распознавание определяемого вещества осуществляется с помощью его реакции с биохимическим компонентом (ферментом, нуклеиновыми кислотами, антителами) [2, 3]. Для фосфорорганических и карбаминатных пестицидов таким биологическим рецептором является фермент холинэстераза, катализирующая гидролитическое расщепление нейротрансмиттера — ацетилхолина [4]. Пестициды образуют с ферментом устойчивый комплекс (фосфорилированная, карбамоилированная холинэстераза), исключая его, таким образом, из каталитического цикла (1).

Поскольку скорость спонтанной реактивации ингибированного фермента обычно невели-

ка, действие пестицидов приводит к блокировке передачи нервного импульса и в случае тяжелых отравлений — к летальному исходу.

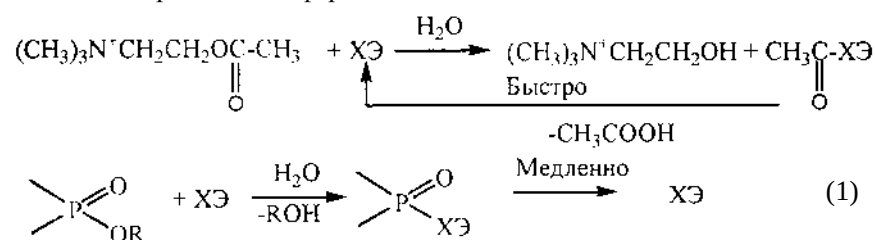
Аналитическое применение холинэстеразам нашли, начиная с 60-х годов XX века, в связи с задачей обнаружения боевых отравляющих веществ [5]. В сфере эколого-аналитического контроля они используются более 30 лет [6]. В последнее время интерес к холинэстеражным сенсорам вновь обострился в связи с угрозой химического терроризма. Практическое использование холинэстеразных сенсоров для определения токсических веществ нервно-паралитического действия обусловлено, прежде всего, решением проблемы высокой лабильности показателей чувствительности и селективности определения ингибиторов.

Эффективность необратимого ингибирования количественно выражается бимолекулярной константой ингибирования k_{II} , определяемой уравнением Элдриджа (Aldridge):

$$\frac{v_0}{v_i} = k_{II} C_I \tau, \quad (2)$$

где v_0 и v_i — скорости ферментативной реакции до и после контакта фермента с ингибитором, C_I — концентрация ингибитора, τ — продолжительность инкубирования [7].

При постоянной начальной концентрации фермента ингибирование не зависит от концентрации субстрата и его природы и определяется ис-



* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-33162-а) и ИНТАС (грант 00-273).

ключительно дозой воздействия $C_1\tau$. Кинетические параметры ингибирования коммерческих препаратов пестицидов хорошо известны, что позволяет рассчитать теоретические пределы их обнаружения, исходя из точности измерения скорости реакции. Так, при погрешности измерения 3 % предел обнаружения C_{lim} для заданного времени инкубирования τ рассчитывается по критерию 3σ по соотношению $C_{lim}\tau \approx 0.1/k_{II}$. Тем не менее, во многих случаях результаты определения пестицидов с помощью холинэстеразных сенсоров многократно отличаются от данной оценки, причем как в большую, так и в меньшую сторону. Это неоднократно обсуждалось в обзорах, посвященных ферментативным методам определения ингибитора и связывалось, прежде всего, с гетерогенным характером реакций с участием иммобилизованной холинэстеразы [5, 8—10].

Ранее при сравнительном изучении холинэстеразных сенсоров на основе электрохимических преобразователей сигнала нами были установлены роль и механизм влияния неферментативных факторов на чувствительность определения фосфорорганических пестицидов [11—14]. Так, при иммобилизации холинэстеразы на коммерческих носителях выявлено влияние гидрофобности материала носителя. Она определяет торможение переноса ионных реактантов и сорбционное накопление гидрофобных участников ферментативного процесса. При прямой иммобилизации фермента в тонком слое на электроде диффузионные факторы нивелируются и на первое место выходят параметры структурной организации поверхностного биочувствительного слоя.

В данной работе нами продолжена сравнительная характеристика холинэстеразных сенсоров с применением новых преобразователей сигнала — углеродных электродов, модифицированных гетерогенными медиаторами электронного переноса — полианилином и ферроцианидом железа (III) (берлинской лазурью).

Использовали ацетилхолинэстеразу из электрического угря (АХЭ, КФ 3.1.1.7) с удельной активностью 463 Е/мг белка и бутирилхолинэстеразу из сыворотки крови лошади (БХЭ, КФ 3.1.1.8) с удельной активностью 580 Е/мг белка (Sigma Chemical Company, США). Иммобили-

зацию проводили в присутствии бычьего сывороточного альбумина и нафиона (5 %-я эмульсия, Aldrich, Германия). Субстратами АХЭ и БХЭ служили ацетилхолин, ацетилтиохолин хлорид (Sigma Chemical Company, США). В качестве модельных токсикантов использовали хлорпирифос-метил (*O,O*-диметил-*O*-(3,5,6-трихлоро-2-пиридил)фосфоротиоат) и паратион-метил (*O',O*-диметил-*O*-(4-нитрофенил)фосфоротиоат) и параоксон-метил (диметил-(4-нитрофенил)фосфат), Riedel-de-Haen (Германия) и Chem Service (Англия). Все другие реагенты квалификации ч.д.а. и analytical grade (Экрос, Россия; Fluka, Швейцария).

Потенциометрические измерения проводили на рН-метре-иономере Экотест-001 (Эконикс-Эксперт, Москва). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl). Электрополимеризацию анилина выполняли на компьютеризированном вольтамперографе ИВА-5 (НПВП IVA Ltd., Екатеринбург, Россия).

Изображения поверхностных слоев полианилина и нафиона получены с помощью атомно-силовой микроскопии на приборе Solver P47H-PRO производства ЗАО НТ-МДТ (Зеленоград, Россия) контактным методом постоянной силы и полуконтактным методом. Обработку данных проводили с помощью программы Surfer 8.04 (Golden Software Inc.).

Модификация электрода полианилином. Использовали два различных покрытия на основе полианилина. В первом случае (ПАНИ-х) полианилин синтезировали низкотемпературным окислением анилина персульфатом аммония, допировали камфорсульфоновой кислотой*, смешивали с фенолом в соотношении 1:1 (мас.) и далее растворяли в хлороформе. Затем 5 мкл 0.15 %-го раствора ПАНИ-х наносили на поверхность электрода и высушивали при комнатной температуре. Второе покрытие (ПАНИ-э) получали электрополимеризацией анилина из серной кислоты на стеклоуглеродном электроде, предварительно обработанном 0.05—0.001 %-м нафионом (1 мкл / см² геометрической поверхности). Электрополимеризацию проводили многократным циклированием потенциала электрода в диапазоне –200 ... +1000 мВ при скорости развертки потенциала 40 мВ/с. Качество покрытия проверяли по рН-зависимости стадио-

* Авторы выражают благодарность в.н.с. А.А.Карякину, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, и с.н.с. Г.П. Карпачевой, Институт нефтехимического синтеза им. Губкина РАН, Москва, предоставившим ПАНИ-х для исследований.

нарного потенциала электрода, модифицированного полианилином.

Иммобилизация холинэстеразы. На электрод, покрытый полианилином, наносили 3 мкл смеси, содержащей 0.2 Е АХЭ или 0.1 Е БуХЭ, 1 % альбумина, 1 % глутарового альдегида и 0.1 % нафтона, высушивали при комнатной температуре и промывали в растворе глицина для связывания непрореагировавшего глутарового альдегида. Холинэстеразные сенсоры хранили при 4 °С в рабочем фосфатном буферном растворе.

Измерение сигнала биосенсора. Холинэстеразный сенсор и электрод сравнения погружали в нетермостатированную ячейку с 5 мл 0.05 М фосфатного буферного раствора, содержащего 0.1 М КСl, рН 7.0. Далее добавляли субстрат и измеряли смещение потенциала или тока при +200 мВ. Время отклика (достижение 95 % стационарного значения потенциала после введения 1.5 мМ субстрата) составляло 3—5 мин.

Определение пестицидов. Хлорпирифос-метил и паратион-метил перед измерением сигнала "активировали" окислением электрогенерированным хлором в условиях гальваностатического электролиза с платиновыми электродами при внешнем напряжении 6 В [15]. Электролиз проводили в рабочем буферном растворе в течение 2—10 мин. После этого в раствор добавляли 100 мкл 1 %-й муравьиной кислоты и доводили рН до 7.0.

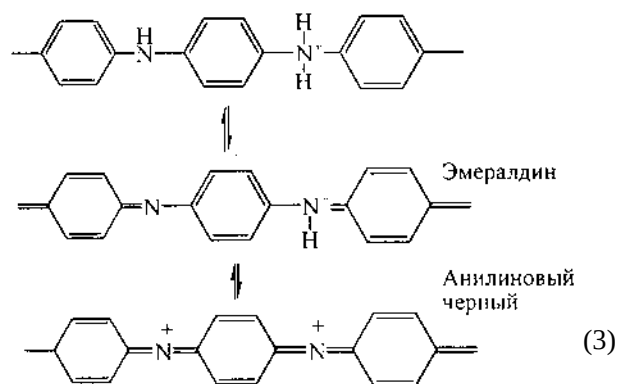
Для измерения ингибирующего действия пестицидов ферментный сенсор погружали в раствор ингибитора после электролиза на 10 мин, после чего промывали водой, переносили в буферный раствор и повторяли измерение сигнала, как описано выше. Степень ингибирования рассчитывали из относительного смещения сигнала холинэстеразного сенсора по сравнению с сигналом до его контакта с пестицидом. Для регенерации холинэстеразный сенсор выдерживали 10 мин. в 0.1 %-м 2-ПАМ (пиридинальд-оксим метиодид), далее многократно промывали дистиллированной водой и кондиционировали в рабочем буферном растворе в течение 10—20 мин. Каждый сенсор позволял проводить 5—8 измерений ингибирующего действия пестицидов, если степень ингибирования не превышала 60 %.

При измерении пестицидов в виноградном соке из белого винограда *uva italia extra* выдавливали сок, добавляли в него раствор 1 мг/мл пестицида в этаноле до требуемой конечной концентрации, после чего сок разбавляли в 10 раз

рабочим буферным раствором и проводили электролиз, как описано выше. После этого измеряли сигнал и рассчитывали степень ингибирования фермента. Измерения проводили только с иммобилизованной АХЭ, после ингибирования ферментный сенсор не регенерировали.

Статистическую обработку результатов проводили с помощью ППП MicroCal Origin 7.5 по не менее чем 3 измерениям.

Операционные характеристики холинэстеразных сенсоров. Сигнал потенциометрических холинэстеразных сенсоров на субстрат обусловлен изменением потенциала полианилина в результате образования в поверхностном слое уксусной кислоты (1). Поскольку в окислительно-восстановительных превращениях полианилина (3) участвуют ионы водорода, рН-чувствительность его равновесного потенциала определяется соотношением числа электронов (n) и протонов (m), переносимых в расчете на одну иминогруппу полимера (4) [16].



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]} - 0.059 \frac{m}{n} \text{pH} . \quad (4)$$

В случае ПАНИ-х, содержащего камфорульфоновою кислоту, происходит сверхэквивалентный перенос иона водорода ($m=3$, $n=2$), что определяет высокий наклон электродной функции и устойчивость полимера в нейтральной и слабощелочной среде. Потенциал электрода, модифицированного ПАНИ-х, линейно зависел от рН буферного раствора в диапазоне рН 5.0—8.0 с наклоном 85—88 мВ/ед.рН. ПАНИ-э был менее устойчив при хранении сенсора и давал наклон электродной функции 55—58 мВ/ед. рН, что согласуется с уравнением (4) при $n=m=2$. При рН > 6 в процессе эксплуатации сенсора наблюдалось прогрессирующее снижение рН-отклика, по-видимому, за счет частичной деполиме-

ризации полианилина и его смыва с электрода в растворе. Для стабилизации полимера было предложено до электролиза покрывать электрод тонким слоем нафiona (1 мкл 0.05—0.001 % нафiona на 1 см² геометрической площади электрода). В результате рН-зависимость потенциала электрода стабилизировалась, а верхнее рабочее значение рН повысилось до 7.0. Изображения поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии, показали (рис. 1), что нафion в процессе высыхания на электроде образует округлые поры, в которых начинается процесс полимеризации анилина. В результате после первых нескольких циклов сканирования потенциала полианилин формируется в виде чет-

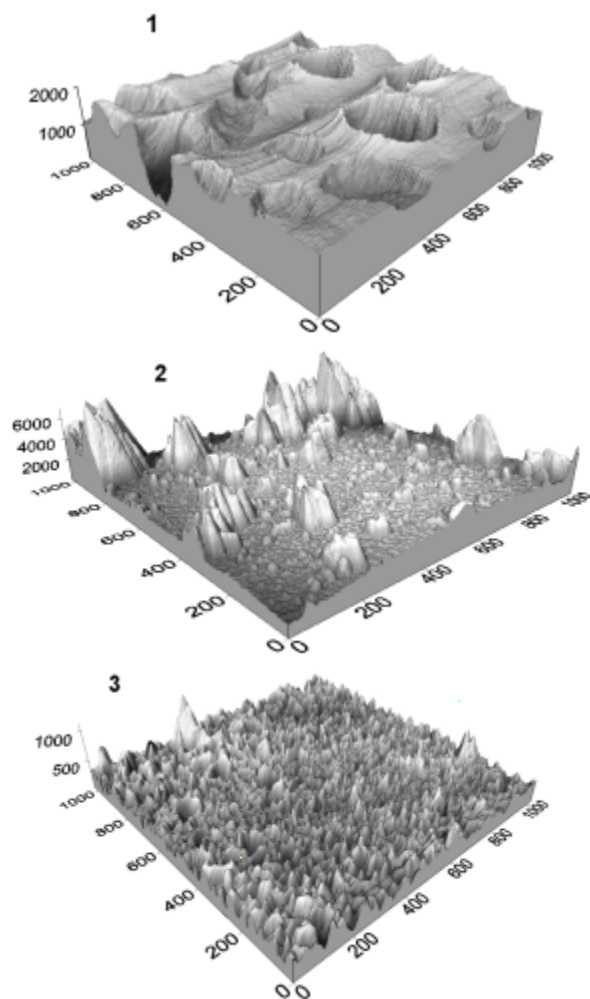


Рис. 1. Поверхность стеклоглеродного электрода, покрытого 0.05 %-м нафionом (1 мкл/см²) (1) и полианилином поверх нафiona, 6 (2) и 10 (3) циклов сканирования потенциала. Размерности по осям x и y — нанометры, по оси z — ангстремы.

ко выраженных пиков, соответствующих, по видимому, порам в низлежащем слое нафiona. Далее микрорельеф несколько сглаживается, но остается заметным при числе циклов до 20. В последующем использовали 10 циклов сканирования потенциала, обеспечивающие воспроизводимую шероховатую поверхность. Вероятно, образование такого наноструктурированного полианилина на полианионной матрице нафiona стабилизирует его структуру и расширяет область допирования и диапазон рН-зависимости равновесного потенциала.

Характеристики сигнала потенциометрических холинэстеразных сенсоров на основе электродов, модифицированных полианилином, приведены в табл. 1. Оптимальный состав смеси, используемой для иммобилизации, был определен ранее для сходных условий эксперимента [13].

Показатели удельной активности иммобилизованных ферментов с учетом различной рН-чувствительности потенциала электрода, модифицированного ПАНИ-х и ПАНИ-э, слабо зависят от природы субстрата. Возможно, различия в скорости холинэстеразного гидролиза эфиров холина и тиохолина частично компенсируются более кислым характером SH-группы тиохолина по сравнению с OH-группой холина [17], а значит, ее меньшим вкладом в суммарный сдвиг рН на поверхности электрода.

По продолжительности функционирования и устойчивости сигнала сенсор на основе ПАНИ-э показал лучшие характеристики по сравнению с электродом, покрытым ПАНИ-х. Так, холинэстеразный сенсор с электрополимеризованным полианилином показал 50 %-е снижение сигнала после 5 мес хранения в буферном растворе при 4 °С, дрейф сигнала в серии многократных измерений при комнатной температуре в течение недели составил в среднем 4 % в день. Соответствующие показатели для биосенсора на базе электрода, модифицированного ПАНИ-х, составили 2–3 месяца и 6 % соответственно. Вероятно, большей стабильности холинэстераз, иммобилизованных на ПАНИ-э, способствует выраженная шероховатость микрорельефа полианилина на подложке нафiona. Сходный эффект был получен при сравнении стабильности иммобилизованной АХЭ на микропористых и гладких графитовых носителях [18].

Насыщение мембраны субстратом наблюдалось практически при одной и той же концентрации субстрата независимо от источника фермента и природы модификатора. Это подтверж-

Т а б л и ц а 1

Характеристики сигнала потенциометрических холинэстеразных сенсоров на основе электродов, модифицированных полианилином, на различные субстраты *

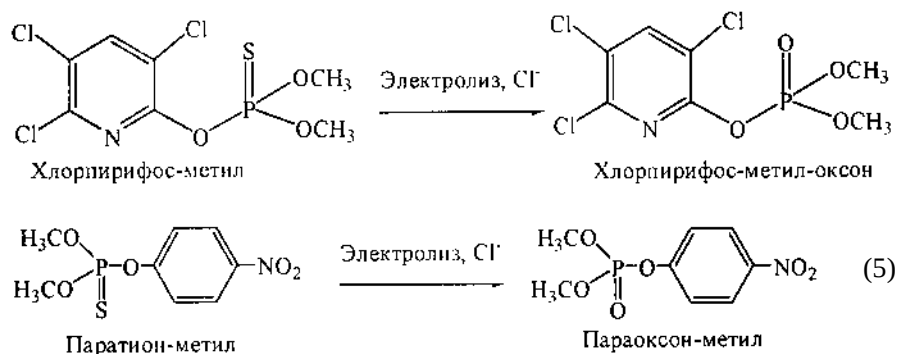
Фермент	Модификатор	Субстрат **	Диапазон определяемых концентраций, мМ	C_{lim} , мМ	S , мВ/ $\lg C_S$ ***	Максимальный сигнал, мВ
АХЭ	ПАНИ-х	АХХ	0.1–1.5	0.05	81 ± 3	120
		АТХХ	0.1–4.0	0.07	75 ± 2	86
	ПАНИ-э	АХХ	0.5–7.0	0.1	56 ± 3	85
		АТХХ	0.5–6.0	0.2	58 ± 4	85
БуХЭ	ПАНИ-х	АХХ	0.1–1.5	0.05	74 ± 5	95
		АТХХ	0.4–3.0	0.1	88 ± 5	90
	ПАНИ-э	АХХ	1–10	0.4	64 ± 4	50
		АТХХ	0.3–12	0.3	65 ± 5	55

* Диапазон определяемых концентраций соответствует линейной области зависимости сигнала биосенсора в координатах E , мВ— $\lg C_S$, М; ** АХХ — ацетилхолин хлорид, АТХХ — ацетилтиохолин хлорид; *** чувствительность (наклон линейной части градуировочной зависимости в координатах E , мВ— $\lg C_S$, М).

дает отсутствие диффузионных ограничений переноса субстрата в поверхностном слое, поскольку по содержанию белка и активности фермента условия иммобилизации практически не отличались. Несколько большее количество АХЭ, взятое для иммобилизации, связано с меньшей эффективностью ее связывания глутаровым альдегидом по сравнению с БуХЭ. Это приводит к дополнительным потерям фермента, частично вымываемого в раствор после формирования поверхностного слоя на этапе кондиционирования. Поскольку максимальная чувствительность определения ингибиторов достигается при использовании концентраций субстрата, отвечающих насыщению поверхностного слоя, все последующие эксперименты по определению пестицидов проводили при концентрации АХХ 1.5 мМ.

Определение пестицидов в модельных растворах. Хлорпирифос-метил и паратион-метил при концентрациях, превышающих 10 мкМ, показали незначительное обратимое ингибирующее действие на иммобилизованные ферменты. Снижение сигнала холинэстеразных сенсоров слабо и нерегулярно зависело от продолжительности инкубирования и концентрации пестицида. Оки-

сление пестицидов электрогенерированным хлором позволило значительно — более чем в 10000 раз — снизить определяемые концентрации ингибиторов. По-видимому, основным процессом при электролизе растворов пестицидов в присутствии хлоридов натрия или калия является окисление тионной серы с образованием фосфорильных аналогов пестицидов — хлорпирифос-метил-оксона и параоксон-метила:



Эффективность окисления несколько выше в щелочной среде, по-видимому, за счет образования гипохлорита натрия, однако и при pH 7.0 за 10 мин электролиза степень превращения тиофосфатов превышает 90 %. Об этом судили по соответствию степени ингибирования, полученной для продукта электролиза паратион-метила и параоксон-метила, измеренной в одинаковых условиях. Также не отличались накло-

ны соответствующих градуировочных зависимостей.

Дальнейшее увеличение продолжительности электролиза до 20 мин практически не влияет на ингибирующее действие хлорпирифос-метила и несколько снижает ингибирование паратион-метила, возможно, за счет окислительной деградации пестицида. Следует отметить, что устойчивость пестицидов после электролиза значительно понижается: хлорпирифос-метил-оксон снижает ингибирующее действие на АХЭ в два раза в течение 4 ч хранения при комнатной температуре, параоксон-метил — за 6 ч, причем динамика распада пестицида практически совпадала для нативной и иммобилизованной АХЭ.

Результаты определения пестицидов приведены в табл. 2. Значения k_{II} определяли по углу наклона анаморфозы зависимости ингибирования от концентрации ингибитора в координатах $C_I - \ln \frac{100}{100-I}$, где C_I — объемная концентрация пестицида и I , % — степень ингибирования фермента. Данная зависимость является формой уравнения Эддрджа в предположении, что отсутствует диффузионное торможение переноса субстрата и изменение сигнала биосенсора отражает изменение скорости его холинэстеразного гидролиза.

Обращает внимание совпадение расчетных

значений k_{II} , полученных с нативным и иммобилизованным ферментами при использовании в составе ферментного сенсора электрода, модифицированного ПАНИ-х. В то же время, при применении модификатора ПАНИ-э расчетные значения k_{II} существенно возросли. Наклон градуировочной зависимости I , % — $\lg C_I$ (чувствительность определения пестицида) в целом менее зависит от модификатора и определяется скорее диапазоном концентраций пестицида, используемым для расчетов. При переходе от ПАНИ-х к ПАНИ-э происходит не только закономерное снижение нижней границы определяемых содержаний, но и увеличение верхней границы, что нивелирует изменение чувствительности, обусловленное кинетикой взаимодействия фермент—пестицид.

Можно предположить, что улучшение характеристик определения фосфорорганических пестицидов связано со структурой полимерного покрытия. Высокая шероховатость микрорельефа увеличивает доступность фермента для взаимодействия с пестицидом. Возможно, имеет значение также взаимодействие ароматических фрагментов полианилина и молекул пестицида. Так, более гидрофобный хлорпирифос-метил меняет ингибирующее действие в зависимости от природы модификатора в большей степени, нежели паратион-метил.

Полученные результаты определения пестицидов сопоставимы или превосходят данные, приводимые в литературе для близких условий измерения сигнала. Так, амперометрический сенсор на основе печатного графитового электрода с иммобилизованной БуХЭ показал предел обнаружения хлорпирифос-метила — $1 \cdot 10^{-6}$ М [19]. В случае паратион-метила, исходный пестицид весьма слабо ингибирует АХЭ (предел обнаружения 2 мг/л, или $8 \cdot 10^{-6}$ М, кондуктометрическое измерение сигнала биосенсора [20]). Оценку чувствительности разработанных сенсоров к паратион-метилу можно оценить по литературным данным, относящимся к фосфорильным формам — параоксон-метилу и близкому аналогу параоксону. Они варьируют в очень широких пределах — от $n \cdot 10^{-9}$ М (потенциометрический сенсор на основе оксидов палладия и иридия с АХЭ,

Т а б л и ц а 2

Аналитические характеристики определения пестицидов (инкубирование 10 мин, в скобках приведены значения k_{II} для нативной БуХЭ)

Модификатор	Фермент	k_{II} , $M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	C_{lim} , М	Диапазон концентраций, М	Чувствительность, % на порядок концентрации
Хлорпирифос-метил ($2 \cdot 10^6$)					
ПАНИ-х	АХЭ	$1 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-7}$	65 ± 3
	БуХЭ	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$	70 ± 4
ПАНИ-э	АХЭ	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$	50 ± 5
	БуХЭ	$1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7}$	51 ± 3
Паратион-метил ($3 \cdot 10^5$)					
ПАНИ-х	АХЭ	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$	90 ± 7
	БуХЭ	$3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-6}$	55 ± 3
ПАНИ-э	АХЭ	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$	74 ± 5
	БуХЭ	$5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7}$	69 ± 3

иммобилизованной в полиакриламидном геле [21], амперометрические сенсоры с электродом, модифицированным тетрацианохинодиметаном [22, 23]) до $n \cdot (10^{-7}—10^{-6})$ М (биосенсоры на основе полевых транзисторов и кондуктометрических сенсоров [24], амперометрический сенсор с АХЭ и холиноксидазой, иммобилизованных на нейлоне [25]). Как уже отмечалось, различие в указанных значениях не может быть связано только с фермент-ингибиторной специфичностью и разной степенью приближения к теоретическому пределу, определяемому величиной бимолекулярной константы ингибирования и точностью измерения сигнала. К сожалению, в большинстве работ, посвященных холинэстеразным сенсорам, отсутствуют кинетические параметры ингибирования, а аналитические характеристики, как показано в данном исследовании, менее информативны. Можно предполагать, что снижение чувствительности определения в неоптимальных условиях может быть связано с потерями ингибитора в результате его спонтанного гидролиза в щелочной среде. Кроме того, изменение активности фермента после ингибирования зависит от его исходной удельной активности, а также от чувствительности измерения сигнала на субстрат. Не случайно наиболее низкие пределы обнаружения ингибиторов получены с использованием медиаторных амперометрических сенсоров, отличающихся высокой точностью измерения отклика и низкими нагрузками ферментов, взятых для иммобилизации. Как показано в данной работе, при прочих равных условиях дальнейшее повышение чувствительности к ингибиторам достигается за счет улучшения доступа реагентов к иммобилизованному ферменту в результате микроструктурирования подложки. Сходные идеи реализованы в конструкциях амперометрических сенсоров на основе высокопористых углеродных материалов [18]. Близкого эффекта можно добиться, иммобилизуя АХЭ с использованием полиэтиленimina и других спейсеров, обеспечивающих определенную дистанцию между ферментом и электродом и конформационную подвижность АХЭ, достаточную для свободного подхода ингибитора к активному центру фермента [26]. При использовании ПАНИ-э ту же роль играет микрорельеф полимерного покрытия.

Определение пестицидов в виноградном соке. Фосфорорганические пестициды находят широкое применение в сельском хозяйстве при выращивании винограда для производства вина.

Нормы внесения пестицидов при этом многократно превосходят максимальные уровни, разрешенные при выращивании столовых сортов. Это связано с низкой устойчивостью пестицидов в процессе сбраживания виноградного сока. Тем не менее, отмечается возможность сохранения остаточных количеств пестицидов в молодом вине и их влияние на процесс брожения и созревания вина. Ранее нами была показана возможность определения до 50 мкг/кг хлорпирифос-метила в свежесжатом виноградном соке с использованием в качестве преобразователя сигнала электрода, модифицированного ПАНИ-х [13]. Представляло интерес сравнить чувствительность определения и влияние матрицы для электродов, покрытых ПАНИ-х. Измерения проводили, инкубируя холинэстеразные сенсоры в растворе сока из белых сортов винограда *uva italia extra*, с последующей отмывкой и измерением сигнала в рабочем буферном растворе. Влияние матрицы оценивали по изменению сигнала сенсора в контрольном измерении с соком, не содержащем пестицидов антихолинэстеразного действия. В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость сигнала биосенсора на основе иммобилизованной АХЭ при добавлении 1.5 мМ ацетилхолина в фосфатном буферном растворе и после инкубирования в течение 10 мин в неразбавленном виноградном соке. Как видно, наблюдается незначительное — до 7 % — снижение сигнала

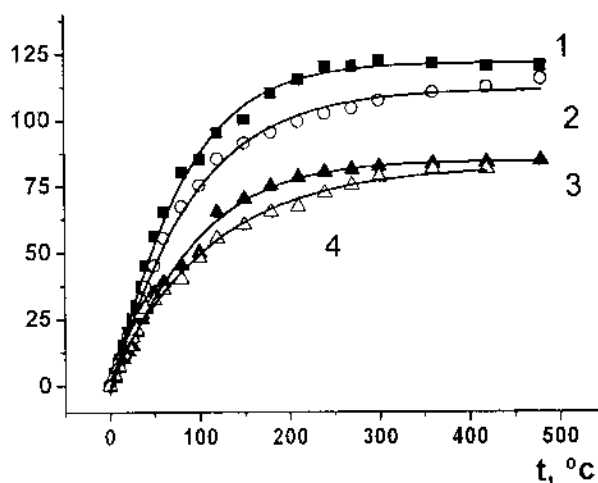


Рис. 2. Изменение потенциала холинэстеразного сенсора после добавления 1.5 мМ ацетилхолина. Электроды модифицированы ПАНИ-х (1, 2); ПАНИ-э (3, 4). Измерение в фосфатном буферном растворе, pH 7.0 (1, 3); в тех же условиях после 10 мин инкубирования в виноградном соке (2, 4).

для электрода, модифицированного ПАНИ-х при постоянстве сигнала для сенсора на основе ПАНИ-э. Возможно, это связано с влиянием электрохимически активных примесей, таких, как биогенные фенолы, на окислительно-восстановительное равновесие в системе полианилин—раствор.

Ингибирующее действие хлорпирифоса и паратион-метила, добавленных в сок, изменилось незначительно, но определяемые концентрации по сравнению с водными растворами уменьшились. Основная причина состоит в недостаточной эффективности электрохимического окисления тионовых пестицидов до фосфорильных аналогов. Если в водных растворах для этого достаточно электролиза в течение 10 мин, то в неразбавленном виноградном соке окисление приводит к увеличению влияния компонентов матрицы, скорее всего, полифенолов. Поэтому пришлось предварительно разбавлять сок рабочим буферным раствором в пропорции 1:10. Результаты определения приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Определение фосфорорганических пестицидов в виноградном соке, разбавленном 1:10 фосфатным буферным раствором ($I, \% = a + b \lg C_I$, мкг/кг)

Модификатор	b	a	R	C_{lim} , мкг/кг	Диапазон концентраций, мкг/кг
Хлорпирифос-метил					
ПАНИ-х	64 ± 2	-110 ± 4	0.9989	30	50–500
ПАНИ-э	55 ± 2	-35 ± 5	0.9978	3	10–200
Паратион-метил					
ПАНИ-х	100 ± 7	-100 ± 6	0.9969	8	15–120
ПАНИ-э	65 ± 3	-20 ± 2	0.9899	1	4–45

Наклоны градуировочных зависимостей практически совпали с наблюдаемыми в модельных водных растворах, сохранилось также соотношение пределов обнаружения, полученных при использовании ПАНИ-х и ПАНИ-э. Возможно, различие между характеристиками были бы еще выше, если бы не повышенная погрешность измерения сигнала, связанная, по-видимому, с влиянием на модификатор электроактивных компонентов сока. Тем не менее, разработанные холинэстеразные сенсоры позволяют надежно регистрировать присутствие изу-

ченных пестицидов на уровне, достаточном для контроля продукции, используемой для производства вина.

Модификация преобразователей сигнала — удобный и универсальный способ улучшения аналитических характеристик ферментных сенсоров. Помимо иммобилизации биологического компонента и генерирования аналитического сигнала, модификаторы могут быть использованы для улучшения характеристик взаимодействия низкомолекулярных соединений с биополимерами. Как показано на примере полианилина различного строения, при этом удается добиться существенного снижения определяемых концентраций и влияния матрицы объекта контроля. Учитывая, что наноструктурированный полианилин образуется в процессе электрополимеризации непосредственно на электроде и не требует трудоемких стадий предварительного синтеза и включения в состав биосенсора, данный способ модификации представляет несомненный интерес с точки зрения производства и последующего внедрения холинэстеразных сенсоров в эколого-аналитический контроль пестицидов антихолинэстеразного действия.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняльне вивчення потенціометричних холінестеразних сенсорів на основі скловуглецевих електродів, модифікованих поліаніліном різної будови. Хімічно синтезований поліанілін, допований камфорсульфоновою кислотою, показав більш високий сигнал на вміст субстратів холінестераз, тоді як поліанілін, що одержують електрополімеризацією на тонкому шарі нафйону, забезпечив вищу чутливість визначення пестицидів антихолінестеразної дії. Показано можливість визначення хлорпирифос-метилу і паратіон-метилу з межею виявлення 5 і 0.5 нм відповідно. Запропоновано метод визначення залишкових кількостей пестицидів у виноградному соці з електрохімічною пробопідготовкою.

SUMMARY. Comparative investigation of potentiometric cholinesterase sensors based on glassy carbon electrodes modified with polyaniline of different structure has been performed. Chemically synthesized polyaniline doped with camphor sulfonic acid showed higher signal to cholinesterase substrates whereas polyaniline obtained by electropolymerization in thin layer on Nafion provided higher sensitivity of the determination of anticholinesterase pesticides. Enzyme sensors developed make it possible to detect Chloropyrifos-methyl and Parathion-methyl with the limits of detection of 5 and 0.5 nmol·L⁻¹, respectively. Determination of pesticide residues in grape juice with electrochemical sample treatment was proposed.

1. Castillo J., Gaspar S., Leth S. et al. // Sensors Actuators B. -2004. -**102**. -P. 179—194.
2. Nistor C., Emneus J. // Waste Management. -1999. -**19**. -P. 147—170.
3. Mehrvar M., Abdi M. // Anal.Sci. -2004. -**20**. -P. 1113—1126.
4. Quinn D.M. // Chem. Rev. -1987. -**87**. -P. 955—979.
5. Никольская Е.Б., Евтюгин Г.А. // Журн. аналит. химии. -1992. -**47**. -С. 1358—1378.
6. Goodson L.H., Jacobs W.B., Davis A.W. // Anal. Biochem. -1973. -**51**. -P. 362—367.
7. Aldridge W.N. // Biochem. J. -1950. -**46**. -P. 451—456.
8. Marty J.-L., Garcia D., Rouillon R. // Trends in AC. -1995. -**14**. -P. 329—333.
9. Skladal P. // Food Technol. Biotechnol. -1996. -**34**. -P. 43—49.
10. Jaffrezic-Renault N. // Sensors . -2001. -**1**. -P. 60—74.
11. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Ризаева Е.П. и др. // Журн. аналит. химии. -1999. -**54**. -С. 973—982.
12. Ivanov A.N., Evtugyn G.A., Gyurcsanyi R.E. et al. // Anal. Chim. Acta. -2000. -**404**. -P. 55—65.
13. Ivanov A., Evtugyn G., Budnikov H. et al. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -**377**. -P. 624—631.
14. Snejdarkova M., Svobodova L., Evtugyn G. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -**514**. -P. 79—88.
15. Evtugyn G.A., Rizaeva E.P., Stoikova E.E., Budnikov H.C. // Electroanalysis. -1997. -**14**. -P. 1124—1128.
16. Karyakin A.A., Lukachova L.V., Karyakina E.E. et al. // Anal. Commun. -1999. -**36**. -P. 153—156.
17. Матерова Е.А., Никольская Е.Б. // Успехи химии. -1980. -**69**. -С. 1937—1944.
18. Sotiropoulou S., Vamvakaki V., Chaniotakis N.A. // Biosens. Bioelectron. -2005. -**20**. -P. 1674—1679.
19. Gogol E.V., Evtugyn G.A., Marty J.L. et al. // Talanta. -2000. -**53**. -P. 379—389.
20. Dzyadevych S.V., Soldatkin A.P., Chovelon J.-M. // Anal. Chim. Acta. -2002. -**459**. -P. 33—38.
21. Tran-Minh C., Pandey P.C., Kumaran S. // Biosens. Bioelectron. -1990. -**5**. -P. 461—471.
22. Skladal P. // Anal. Chim. Acta. -1992. -**269**. -P. 281—287.
23. Rippeth J.J., Gibson T.D., Hart J.P. et al. // Analyst. -1997. -**122**. -P. 1425—1429.
24. Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Clechet P. et al. // Sensors Materials. -1996. -**8**. -P. 161—167.
25. Bernabei M., Cremisini C., Mascini M., Palleschi G. // Anal. Lett. -1991. -**24**. -P. 1317—1332.
26. Vakurov A.A., Simpson C.E., Daly C.L. et al. // Biosens. Bioelectron. -2004. -**20**. -P. 1118—1125.
27. Navarro S., Oliva J., Barba A. et al. // J. Agriculture Food Chem. -2000. -**48**. -P. 3537—3541.

Казанский государственный университет
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань

Поступила 23.05.2005

УДК 543.54:547.562.1

В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева, С.А. Алексеев

ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В качестве твердофазного экстрагента фенола предложено использование кремнезема, содержащего на поверхности ковалентно закрепленные группы неионогенного поверхностно-активного соединения — полиоксиэтилированного изооктилфенола (ТХ-SiO₂). Установлено, что фенол количественно извлекается на ТХ-SiO₂ в форме ионного ассоциата (ИА) 4-нитрофенилазофенолята с катионом цетилтриметиламмония. При этом емкость по фенолу в области Генри составляет 2.3 мг/г сорбента, а коэффициенты распределения фенола достигают значений $3.4 \cdot 10^4$ см³/г.

В настоящее время определение фенола в воде на уровне ПДК (0.001 мг/л) возможно лишь после его экстракционного или сорбционного концентрирования [1, 2]. Сорбционное концентрирование считается более перспективным, чем экстракционное, так как позволяет проводить извлечение аналита в динамических условиях из больших объемов проб [3]. Для сорбционного концентрирования фенола и его производных применяют сополимеры [4, 5], иониты типа ХАД-4 [6], химически модифицированные кремнеземы

(ХМК) [7, 8] и др. Однако все перечисленные адсорбенты неселективны. Например, для твердофазной экстракции фенолов описано применение кремнезема с ковалентно закрепленными группами октадецилсилана [9], хотя очевидно, что на указанном ХМК адсорбируется большинство растворенных в воде органических соединений. Кроме того, из-за высокой дисперсности твердофазного экстрагента фенол в адсорбированном состоянии подвергается быстрому химическому окислению [10], что приводит к ис-

© В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева, С.А. Алексеев, 2005

кажению результатов анализа. Поэтому при сорбционном концентрировании фенолов проблема консервирования пробы стоит более остро, чем при экстракционном [10]. Перспективно проводить сорбционное концентрирование не самого фенола, а его стабилизированных производных. Известно, что фенол взаимодействует с солью 4-нитрофенилдиазония (4-НФД) с образованием интенсивно окрашенного азосоединения, которое в свою очередь образует ионный ассоциат (ИА) с катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [11]. Селективность взаимодействия фенола с солями арилдиазония и стабильность ИА являются предпосылками для разработки методики анализа фенолов в воде, которая включает консервирование пробы путем перевода фенолов в устойчивую к окислению форму с последующим отделением образовавшегося продукта подходящим твердофазным экстрагентом (ТЭ). Описано применение в качестве ТЭ ИА пенополиуретана [11]. Однако неточная воспроизводимость результатов при синтезе пенополиуретанов, их плохие механико-химические свойства и неселективность требуют поиска других, более технологичных ТЭ. В данной работе в качестве адсорбента, способного обратимо и селективно экстрагировать ИА из водных растворов, предложен новый ХМК, содержащий на поверхности ковалентно закрепленные группы полиоксиэтилированного изооктилфенола (ТХ-SiO₂). Предлагаемый ТЭ обладает амфифильной природой, так как содержит на своей поверхности как гидрофильные (оксиэтильные и диольные) так и гидрофобные (изооктилфенольные) группы. Амфифильность поверхности предлагаемого ТЭ может повышать селективность его взаимодействия с ИА и понижать неспецифическую сорбцию гидрофобных органических соединений. Интенсивная окраска ИА делает предлагаемый метод перспективным для разработки тест-метода визуального мониторинга степени загрязнения воды фенолом на месте отбора.

Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония синтезировали по методике [12], 4-нитрофенилазофенолят и его ионный ассоциат (ИА) с катионом цетилтриметиламмония — согласно методике [11].

4-Нитроанилин (х.ч.), нитрит натрия (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.), диэтиловый эфир (х.ч.), раствор концентрированной HCl (х.ч.) и 40 %-й водный раствор H[BF₄], Triton X-100 (Fluka), ацетонитрил (х.ч.) и изопропиловый спирт

(х.ч.) использовали без дополнительной очистки.

(3-(2,3-Эпоксипропокси)-пропил)-триметоксисилан (Merck) перегоняли в вакууме непосредственно перед использованием, толуол абсолютизировали, как описано в работе [13].

Исходный раствор фенола, 1 мг/мл, предварительно очищенного возгонкой, готовили согласно [14]. Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного непосредственно перед использованием.

Растворы 1 М карбоната натрия (х.ч.), 10⁻³ М цетилтриметиламмония бромид (ЦТАBr) (Merck), 0.02 М тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (4-НФД) готовили растворением их точных навесок в воде.

Для приготовления всех водных растворов использовали дважды дистиллированную воду.

pH растворов контролировали на Ионмере И-130. Оптическую плотность растворов измеряли на КФК-2. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss Jena) в видимой области (400—700 нм) в кварцевых кюветках (l = 1 см). Спектры диффузного отражения окрашенных сорбентов регистрировали на Densitometer CS-9301PC (Shimadzu) относительно Al₂O₃ в области 200—700 нм. ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали в таблечках без наполнителя на спектрометре Nexus-470 фирмы Termo-Nicolet. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1500 D системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия) при атмосферном давлении с использованием открытых платиновых тиглей и Al₂O₃ в качестве эталона сравнения. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в интервале 20—800 °C, навеска сорбента — 100—300 мг.

Концентрацию функциональных групп на поверхности эпоксипропоксипропил кремнезема (Ероху-SiO₂) рассчитывали по формуле:

$$C_L \text{ (ммоль/г)} = \frac{\Delta m}{M_r \cdot g},$$

где Δm — потеря массы ХМК в интервале температур 200—700 °C (г), которая соответствует термическому разложению органических фрагментов; M_r — молярная масса 2,3-эпоксипропоксипропильной группы; g — навеска сорбента (г). Определение концентрации закрепленного на SiO₂ полиоксиэтилированного изооктилфенола (ТХ-SiO₂) проводили по той же формуле, где Δm — разность потери массы между ТХ-SiO₂ и Ероху-SiO₂, а M_r — средняя молярная масса

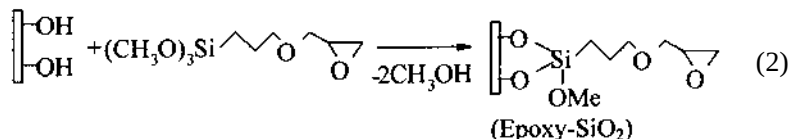
Синтез кремнезема с ковалентно закрепленными группами полиоксиэтилированного изооктилфенола проводили следующим образом. Силохром С-120 (фракция 300—500 мкм) прокачивали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 6 ч. После этого к 10 г силохрома в 50 мл толуола прибавляли 4.53 ммоль (1 см³) (3-(2,3-эпоксипропокс)-пропил)-триметоксисилана. Полученную суспензию кипятили при перемешивании в течение 10 ч в атмосфере аргона (для предотвращения возможного гидролиза эпоксигрупп). Твердую фазу отделяли, промывали в атмосфере аргона толуолом (15 ч в аппарате Сокслета). Полученный Ероху-SiO₂ высушивали при 100 °С в вакууме. К 2 г Ероху-SiO₂ в 20 мл толуола прибавляли 5 мл Triton X-100 и выдерживали при $t=110$ °С в течение 10 ч. Твердую фазу отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом 15 ч в аппарате Сокслета. После высушивания в сушильном шкафу при $t=110$ °С получали TX-SiO₂.

Сорбционные характеристики TX-SiO_2 исследовали в статическом режиме. Для этого к 0.03 г TX-SiO_2 приливали раствор ИА и перемешивали в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Степень извлечения (R , %) ИА на TX-SiO_2 изучали в зависимости от времени контакта фаз ($\tau=0\text{—}15$ мин), объема реакционной смеси ($V=25\text{—}1000$ мл), концентрации определяемого вещества ($C_{\text{ф}}=4.2\cdot 10^{-4}\text{—}2.5\cdot 10^{-6}$ М), массы сорбента ($m=0.02\text{—}0.06$ г).

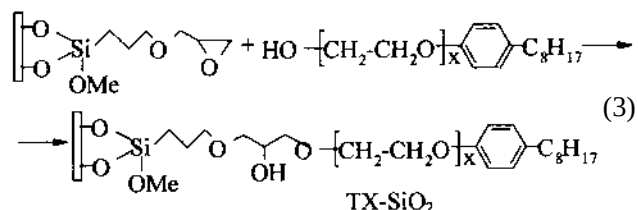
Многие ароматические соединения (например, фенолы, амины) необратимо взаимодействуют с солями 4-нитрофенилдиазония, образуя азосоединения. Однако только продукты азосочетания фенолов дают с катионными ПАВ устойчивые ионные ассоциаты, аналогичные ИА,

$$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33} \quad (1)$$

Иммобилизацию полиоксиэтилированного изооктилфенола на кремнеземе осуществляли по методу поверхностной сборки в две стадии. На первой стадии получали кремнезем, содержащий на поверхности ковалентно закрепленные эпоксигруппы, для этого его обрабатывали (3-(2,3-эпоксипропоксипропил)-триметоксисиланом:



Известно [16], что кремнеземы с такими группами могут реагировать с аминами и спиртами, это приводит к иммобилизации последних на поверхности. Мы предположили, что полиоксидиловый изооктилфенол также может взаимодействовать с Epoxy-SiO₂ с образованием соответствующего ХМК:



Прохождение реакции по схемам (2) и (3) контролировали ИК-спектроскопически и термогравиметрически. Данные ИК-спектроскопии указывают на прохождение реакции иммобилизации (3-(2,3-эпоксипропоксипропил)-триметоксисилана по схеме (2). Так, в ИК-спектре Ероху-

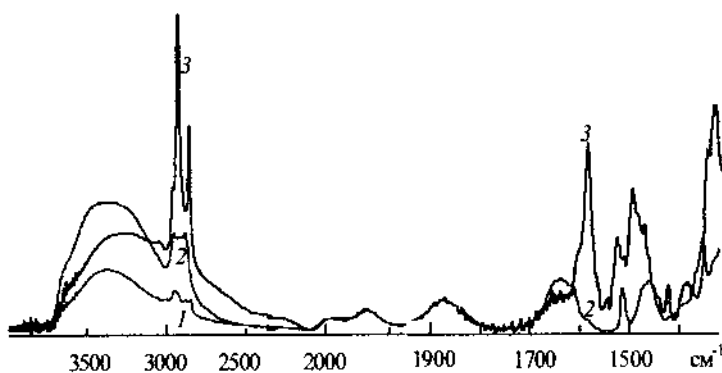


Рис. 1. Нормированные ИК-спектры: Ероху-SiO₂ (1); TX-SiO₂ (2); TX-SiO₂ после сорбции ИА (3).

SiO₂ наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний алкильных фрагментов: $\nu(\text{C-H})$ при 2850—2950 и $\nu(\text{C-H})$ 1460 см⁻¹ соответственно (рис. 1). В ИК-спектре TX-SiO₂ интенсивность колебаний алкильных фрагментов ($\nu(\text{C-H})$) увеличивается. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний ароматического кольца ($-\text{C}=\text{C}-$) при 1612—1510 см⁻¹ (рис. 1), что подтверждает прохождение реакции синтеза TX-SiO₂ по схеме (3).

По данным термогравиметрического анализа, Ероху-SiO₂ содержит 275 мкмоль эпокси-групп на грамм сорбента. При обработке Ероху-SiO₂ раствором Triton X-100 только часть этих групп оксидируются с образованием TX-SiO₂. По данным термогравиметрического анализа, TX-SiO₂ содержит на поверхности лишь 25 мкмоль/г (9 % от общего содержания всех привитых групп) полиоксиэтилированного изеокилфенола. При использовании TX-SiO₂ для извлечения ИА из воды оставшиеся на поверхности эпоксигруппы (250 мкмоль/г) гидролизуются до диольных, способствуя повышению гидрофильности сорбента. Вероятно, это может вызывать повышение селективности взаимодействия TX-SiO₂ с ИА.

В ИК-спектре TX-SiO₂ после сорбции ИА наблюдается значительное увеличение интенсивности полос поглощения $\nu(\text{CH}_3)$ (рис. 1). Соотношение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний CH_3 -групп (2962 и 2872 см⁻¹) и $-\text{CH}_2-$ (2926 и 2853 см⁻¹) характеризует разветвленность углеродной цепи поверхностного соединения [17]. Значительное увеличение интенсивности полос $\nu(\text{CH}_3)$ указывает на адсорбцию ИА. В ИК-спектре TX-SiO₂ после сорбции ИА также присутствуют полосы NO₂-групп

(при 1570 и 1300 см⁻¹) (рис. 1), являющиеся фрагментом 4-нитрофенилазофенолята (схема (1)).

В видимой области спектра диффузного отражения (СДО) TX-SiO₂, через который был пропущен водный раствор фенола в присутствии 4-НФД и ЦТАВг наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 530 нм (рис. 2), то есть сорбент окрашивается в красный цвет. Эта полоса отсутствует в СДО исходного TX-SiO₂. Ее положение не совпадает с максимумом полосы поглощения продукта взаимодействия фенола с 4-НФД при 490 нм (рис. 2).

Максимум поглощения полосы TX-SiO₂ с адсорбированным ИА совпадает с максимумом поглощения водного раствора ионного ассоциата 4-нитрофенилазофенолята с ЦТАВг (рис. 2). Таким образом, данные СДО подтверждают результаты ИК-спектроскопических исследований и указывают на адсорбцию фенола в виде ИА 4-нитрофенилазофенолята с ЦТАВг.

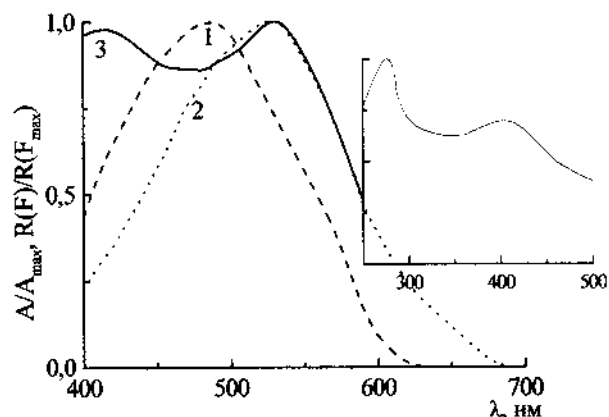


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения водных растворов 4-нитрофенилазофенолята (1); ИА (2), а также диффузного отражения TX-SiO₂ с адсорбированным ИА (3). На вставке — СДО 4-НФД в присутствии ЦТАВг.

ИА легко десорбируется с поверхности TX-SiO₂ ацетонитрилом. В то же время даже 2 М раствор HCl не приводит к десорбции аналита. Следовательно, удерживающая способность TX-SiO₂ по отношению к ИА объясняется гидрофобным взаимодействием адсорбент—адсорбат.

Путем измерения оптической плотности ацетонитрильного элюата показано, что время установления сорбционного равновесия в системе TX-SiO₂—ИА зависит от концентрации фенола

в растворе. Так, для растворов с концентрацией фенола 10 мкмоль/л равновесие достигается через 10 мин. Для растворов с концентрацией 2.5 мкмоль/л фенола это время возрастает до 15 мин.

Изотерма сорбции ИА на TX-SiO_2 имеет Ленгмюровский вид (изотерма L-типа). При равновесных концентрациях фенола в растворе меньше 0.08 мкг/мл (0.85 мкмоль/л) она имеет участок, близкий к линейному (рис. 3). Путем аппроксимации данных изотермы найдено, что максимальное значение сорбции фенола в области Генри составляет 2.3 мкг/г сорбента. Извлечение фенола в этих условиях количественное, коэффициенты распределения достигают величин $3.4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Тип изотермы сорбции ИА кремнеземом TX-SiO_2 указывает на высокое сродство адсорбированных молекул к адсорбенту. Эксперимент подтвердил наши предположения об избирательности TX-SiO_2 к ИА по сравнению с фенолом и 4-нитрофенилазофенолят-ионом. Действительно, фенол и 4-нитрофенилазофенолят практически не сорбируются на TX-SiO_2 (рис. 3, кривые 2 и 3).

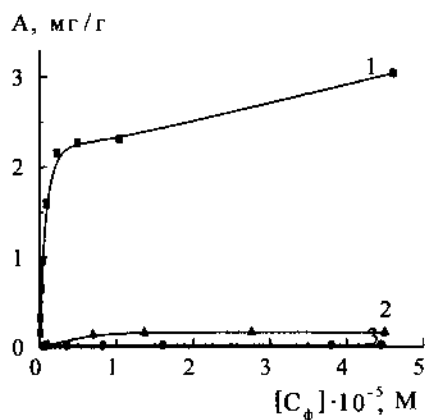


Рис. 3. Изотермы сорбции ИА (1), 4-нитрофенилазофенолята (2) и фенола (3) на TX-SiO_2 . $V_{\text{фенола}} = 25 \text{ см}^3$, $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.04$; $C(4\text{-НФД}) = 4.8 \cdot 10^{-4}$, $C(\text{ЦТАВr}) = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $m = 0.03 \text{ г}$.

Степень извлечения ИА при увеличении объема водной фазы изменяется незначительно (табл. 1), что позволяет использовать предлагаемый ТЭ для концентрирования фенолов из разбавленных растворов. Значения $\lg D_g$ для TX-SiO_2 в этих условиях находятся в интервале 3.8—4.9.

Так как сорбционное концентрирование фенолов проводится в условиях, далеких от достижения полной емкости TX-SiO_2 , эффективность использования ТЭ можно повысить путем уменьшения его массы. Проведенные исследования по-

Т а б л и ц а 1

Зависимость степени извлечения (R) и коэффициента концентрирования (K) фенола на TX-SiO_2 от объема анализируемого раствора (V) ($m = 0.03 \text{ г}$, введено фенола 9.98 мкг, $V_{\text{элюента}} = 2 \text{ см}^3$)

V , дм^3	R , %	$\lg D_g$	$K \cdot 10^3$
0.025	97.6	4.53	0.8
0.05	96.2	4.62	1.6
0.1	94.3	4.74	3.1
0.25	90.4	4.89	7.5
0.5	47.6	4.18	7.9
1.0	15.7	3.79	5.2

Т а б л и ц а 2

Зависимость степени извлечения (R) и коэффициента концентрирования (K) от массы навески TX-SiO_2 (m) ($V = 25 \text{ мл}$, $V_{\text{элюента}} = 2 \text{ см}^3$)

m , мг	C_{ϕ} , мкг		R , %	$K \cdot 10^2$
	Введено	Найдено		
60	9.98	9.80	98.2	4.1
50	9.98	9.80	98.2	4.9
40	9.98	9.78	98.0	6.1
30	9.98	9.76	97.8	8.1
20	9.98	6.73	67.5	8.4

казали, что при изменении массы адсорбента от 60 до 20 мг полнота извлечения фенолов из растворов практически не изменяется (табл. 2). При этом абсолютное концентрирование достигает значений $1 \cdot 10^3$. Установлено, что 1—90 мкг фенола в форме его ИА легко элюируется с поверхности ТЭ в раствор его обработкой 1-3 мл ацетонитрила.

Высокие количественные характеристики ($\lg D_g$ и K) системы TX-SiO_2 —ИА позволили разработать методику концентрирования фенола. К 150 см^3 водного раствора, содержащего фенол, последовательно прибавляли 4.8 см^3 0.02 М раствора НФД, 8 см^3 1 М раствора Na_2CO_3 , 25 см^3 10^{-3} М раствора ЦТАВr и воду до общего объема 200 см^3 . К полученному раствору добавляли 0.03 г TX-SiO_2 и перемешивали в течение 20 мин. Твердую фазу отделяли фильтрованием через обеззоленный фильтр с желтой линией, промывали водой, высушивали при 40°C .

Адсорбированный ИА элюировали ацетонитрилом и определяли его содержание, как описано выше.

Полученные данные позволяют разработать методику анализа фенола, которая включает его микроэкстракцию с последующим фотометрическим определением. Высокая интенсивность окраски адсорбата на поверхности TX-SiO_2 делает возможным определение фенола тест-методом.

РЕЗЮМЕ. Як твердофазний екстрагент для вилучення фенолу запропоновано кремнезем з ковалентно закріпленими групами нейногенної поверхнево-активної речовини — поліоксиетильованого ізооктилфенолу (TX-SiO_2). Встановлено, що фенол кількісно вилучається на TX-SiO_2 у формі йонного асоціату (ІА) 4-нітрофенілазофеноляту з катіоном цетилтриметиламонію. При цьому ємність за фенолом в області Генрі складає 2.3 мг/г сорбенту, а коефіцієнти розподілу фенолу досягають значень $3.4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

SUMMARY. New solid phase extractant on the base of silica modified by covalently grafted nonionic surfactant (polyoxyethylene isooctylphenyl ether) was developed for phenol extraction from water (TX-SiO_2). It was stated that its quantitative extraction by the proposed TX-SiO_2 is conducted in the form of ion-associate of 4-nitrophenylazophenolate with cetyltrimethylammonium cation. Thus the distribution coefficients of phenol average $3.4 \cdot 10^4 \text{ ml/g}$, and capacity in the Henry area comes to 2.3 mg/g.

1. Basova E.M., Ivanov V.M., Novikova K.V. // J. Analyt. Chem. -2002. -57, № 5. -P. 434—438.
2. Evtushenko Y.M., Ivanov V.M., Zaitsev B.E. // Ibid.

- 2002. -57, № 4. -P. 310—312.
3. Wuilloud R.G., de Wuilloud J.C.A., Vonderheide A.P., Caruso J.A. // J. Analyt. Atom. Spectrometry. -2003. -18, № 9. -P. 1119—1124.
4. Bagheri H., Saraji M. // J. Chromatography A. -2003. -986, № 1. -P. 111—119.
5. Fontanals N., Puig P., Galia M. et al. // Ibid. -2004. -1035, № 2. -P. 281—284.
6. Tsylin G.I., Kovalev I.A., Nesterenko P.N. et al. // Separation and Purification Technology. -2003. -33. -P. 11—24.
7. Branyik T., Kuncova G., Paca J. // Appl. Microbiology and Biotechnology. -2000. -54, № 2. -P. 168—172.
8. Hu Y.L., Zheng Y.X., Li G.K. // Analyt. Sciences. -2004. -20, № 4. -P. 667—671.
9. Pak V.N., Kasaritskaya O.V., Alekseeva N.V. et al. // Russian J. Phys. Chem. -2004. -78, № 11. -P. 1734—1738.
10. Seetharam G.B., Saville B.A. // Water Research. -2003. -37, № 2. -P. 436—440.
11. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu. A. // Chem. Anal. (Warsaw). -1995. -40. -P. 291—298.
12. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
14. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. -М.: Протектор, 1995.
15. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1998.
16. Landgrebe M.E., Wu D., Walters R.R. // Anal. Chem. -1986. -58. -P. 1607—1610.
17. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 04.05.2005

УДК 541.128+541.13+577.15

G.M. Telbiz, V.I. Gerda, V.G. Ilyin, N.F. Starodub

MESOPOROUS SILICA MATERIALS AS SENSITIVE COMPONENTS FOR CHEMO- AND BIOSENSORS

Mesoporous silica various morphology have many desirable properties as separation media. There high surface area and uniform porosity make them promising hosts for sensing molecules. Possibility of creation of chemical sensors on the basis of functionalized mesoporous silica materials for selective determination of herbicide was monitored in relation to HRP/2,4-D conjugate.

The field of sensors is one of the fastest growing areas both in research and commercial fields.

Most of the research work in this area is concentrated towards reducing the size of sensors and

© G.M. Telbiz, V.I. Gerda, V.G. Ilyin, N.F. Starodub, 2005

at identification and quantification of multiple species. Also, quick response, minimum hardware requirement, good reversibility, sensitivity, and selectivity are qualities expected of an excellent sensor and hence there is a need for further research. Hence, the development of new devices that enable direct, sensitive and rapid analysis of these species could impact in significant ways.

Inorganic supports with favorable surfaces for the immobilization which result in high sensor activity have been highly sought [1, 2]. However, formation of the channels and the pores of the sol-gel matrix is not controlled, and various sizes of pores and channels are formed, ranging from 0.1 to 500 nm in size. Often interconnected micropores and channels are formed, allowing only the smallest of the substrates to penetrate, while the bigger substrates clog the channels, slowing the reactions. The hexagonal mesoporous silica have great potential for high organic molecules loading, provided that pore size is sufficiently large for some organic molecules (enzyme, pesticide, toxin, biomolecules) to be anchored and also for it substrate to access and diffuse easily through pore channel such as appropriate functional groups provide high affinity for various biomolecules [3, 4]. Self-organized materials with high surface area and pore size 3–25 nm was produced used templating and coassembly. The highly porous nature of the ordered combined with low adsorption and emission in the visible spectrum, facile diffusion makes them good candidate for optical and chemical sensor and provide new avenues for encapsulation/immobilization processes and solve the problems mentioned above. We shown that these mesoporous silica materials, with variable pore sizes and susceptible surface areas for functionalization, can be utilized as good separation devices and immobilization for biomolecules, where the ones are sequestered and released depending on their size and charge, within the channels.

Mesoporous silica with large-pore-size structures, are best suited for this purpose, since more molecules can be immobilized and the large porosity of the materials provide better access for the substrates to the immobilized molecules. The mechanism of bimolecular adsorption in the mesopore channels was suggested to be ionic interaction. On the first stage on the way of creation of chemical sensors on the basis of functionalized mesoporous silica materials for selective determination of herbicide in an environment was conducted research of sorption activity number of such

materials in relation to 2,4-D.

It is known that mesoporous silica can be synthesized either the alkaline or the acidic route, using surfactants as templates [3, 4]. Morphological transformations of mesoporous silica can produce various hierarchical orders. Depending to synthetic condition different morphologies can be produced. In the alkaline medium, the surfactant/silicate liquid crystal system undergoes phase transformation to form vesicles and further transforms to the hexagonal phase [5, 6]. The results are tubule-within-tubule and hollow pillar-within-sphere structures depending on co surfactant/surfactant composition. Using the acidic medium, can obtain hierarchical ropes or gyroids depending on stirring conditions. Ammonia hydrothermal treatment can induce further morphological transformation to nanotubes of mesoporous silica. One member of these materials, MCM-41, which consists of a hexagonal arrangement of uniformly sized parallel channel pores, is very interesting for its rich morphological transformations [2].

Various morphologies can be achieved for mesoporous silica using either the templating method or the phase transformation approach. These usually involve order or shape in the micron scale. In addition to the normal particulate form, there are fibers and ropes, gyroids and discoids, hollow and solid spheres, films, tubular, and pillar-within-spheres [7].

The possible structural properties mesoporous materials and their morphology are reported in table 1 and fig. 1.

Organic-inorganic composites may combine the unique properties of both components [8]. Due to own microstructures they would greatly improve their performances, such as better mechanical properties, chemical and thermal stability, and higher sensitivity, etc. Many novel organic-inorganic nanocomposites have been prepared from me-

Table 1
Structural properties of mesoporous materials

Material	Symmetry	<i>D</i> , nm	<i>V</i> , cm ³ /g	<i>S</i> , m ² /g
MCM-41	Hexagonal	2.0–4.0	0.6–1.0	700–1200
MCM-48	Cubic	2.5–3.0	0.8–1.1	1100–1600
SBA-15	Hexagonal	5–10	0.5–1.2	1100–1600
SBA-16	Cubic	4.0–6.0	0.3–0.5	700–900
MCF	Spheric	18.0	1.2–2.0	400–900

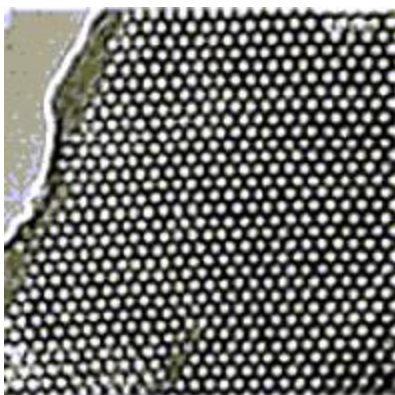


Fig. 1. TEM image of MCM-41 with a pore diameter of 3 nm.

soporous and mesostructured materials through one-pot synthesis, post-synthesis modification, grafting of reactive organic complexes. Special emphasis concerned with their preparation, characterization, and applications in optics, electronics, mechanics, sensors, and lasers etc. We can focused on three sorts of organic-inorganic nanocomposites from mesoporous and mesostructured materials — organic substances molecularly dispersed in the frameworks, functional organic molecules or groups in the internal pore channels, and polymer materials encapsulated in the pore channels.

The discovery of mesostructured silica formed by the cooperative self-assembly of silicates and surfactants has opened up a new range of possibilities for chemical sensors. The highly porous nature of these materials makes them excellent hosts for sensing molecules, since the species to be sensed can easily diffuse towards the sensing centre [9, 10].

Two important considerations in developing an optical sensor are the occlusion of the sensing dye/complex physical occlusion vs the diffusion times of the target analyte, which are determined by the microstructure. Whereas the first point is important to leaching and hence to long-term operation, the second point determines the response times. Principally, the requirements of fast response and negligible leaching can be fulfilled advantageously in large-pore mesoporous materials by covalently anchoring the active sensor dye during synthesis and low-temperature removal of the structure directing agent afterward. On the basis of this consideration, simultaneously, two research groups developed pH sensors based on covalently linked fluorescein derivatives, a pH-sensitive dye. Experimental studies of doped mesostructured silica are in progress in an effort to gain further

mechanistic insights [11].

In this context, the controlling of the morphology, pore structure and the adjusting of the refractive index to control the degree of evanescent-wave interaction) of doped mesostructured silica should be carefully investigated, in order to develop new materials with excellent sensor properties. Extraction of the surfactants effect on the sensitivity of the sensor and dye presence form in the host matrix remain under investigation [12].

Mesoporous sol-gel materials, are among the ideal host matrixes for immobilizing enzymes because of their large pore volumes and controllable pore sizes with narrow distributions appropriate for inclusion compounds [13]. Although indirect enzyme immobilization in mesoporous materials has been achieved by impregnating enzyme into the MCM-41 matrix post-synthetically, there are few reports on one-step direct immobilization of bioactive species in surfactant-template mesoporous sol-gel materials, due to the harsh conditions used in the synthesis of MCM-41 or other ordered molecular sieves such as high temperature, pressure and/or strong acids. Previous studies show that near neutral pH and room temperature conditions are generally required for successful sol-gel immobilization of enzymes [14].

As a continuing investigation of the mesoporous materials as element for sensor, here we further explore the use number of mesoporous silica for direct immobilization of biomolecules. We demonstrate the principle by immobilization horseradish peroxidase (HRP) and 2,4D herbicide as model enzyme system. With that end in view the various silica matrix with miscellaneous structural parameter were prepared and characterized (table 2, fig. 2).

Table 2

Structural properties of the monitored mesoporous materials

Sample	Symmetry	D , nm	V , cm ³ /g	S , m ² /g
MCM-41	Hexagonal	3.0	0.67	989
MCM-48	Cubic	2.5	1.29	1690
KBT-22	Hexagonal	3.3	0.6	834
SBA-15	"	10.7	1.02	375
SBA-15	"	10.7	1.13	420
MCF-1	Spheric	8.1	1.74	770
MCF-2	"	11.9	1.9	790
MCF-3	"	13.9	2.1	840

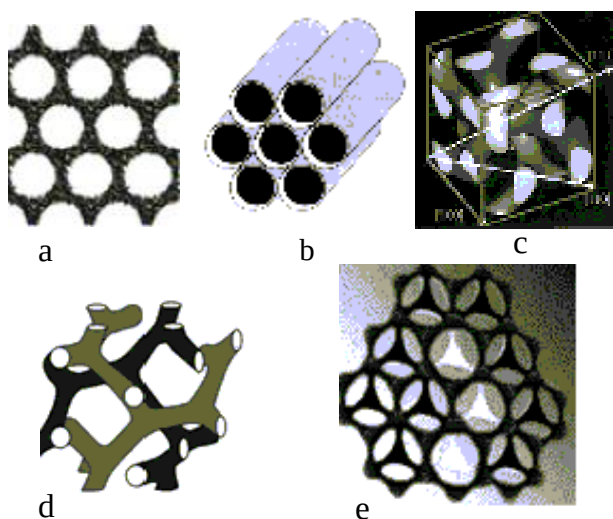


Fig. 2. Possible structure of mesoporous materials: *a, b* — MCM-41, SBA-15; *c, d* — MCM-48; *e* — MCF.

The apparent activity of HRP/2,4D conjugate was studied, in order to monitor the influence of the matrix on the level of selectivity binding of conjugate in the various mesoporous materials. Results obtained with the help of enzyme immunoassay (ELISYS 2 HUMAN), shows in fig. 3.

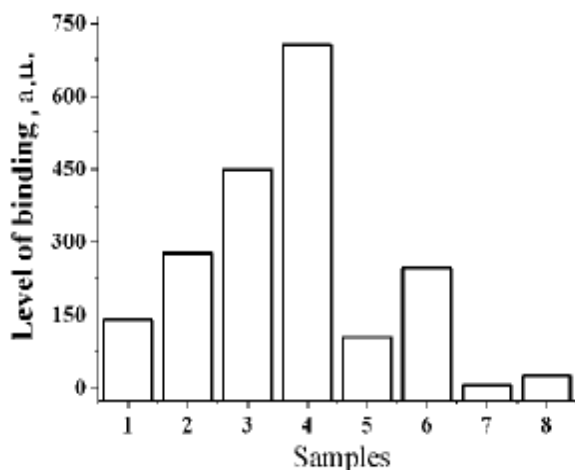


Fig. 3. Level of selective binding of conjugate in the various mesoporous materials.

Above results testify that none of the explored structural parameters of matrix to be no the factor of efficiency of binding of biomolecules (fig. 4). Optimum there is the SBA-15 matrix to the type SBA-15, that has the relatively small area of specific surface area ($420 \text{ cm}^2/\text{m}$), diameter of channels a 10.7 nm and pore volume of $1.13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

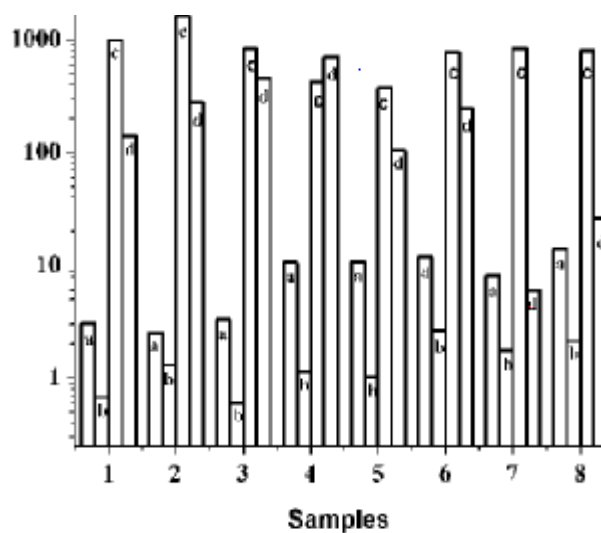


Fig. 4. Factors which influence on the level of the selective binding of (from above resulted parameters of matrix which has the greatest level (705,2138) pore diameter, the pore volume and specific surface area: *a* — pore diameter; *b* — pore volume; *c* — specific surface area; *d* — level of selectivity.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто можливості синтезу та застосування мезопористих кремнеземних матеріалів різної морфології як матриць для сенсорів різного призначення. Показано можливість створення біосенсорів для аналітичного визначення гербіцидів на прикладі найбільш поширеного в світі гербіциду 2,4-D.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены возможности синтеза и применения мезопористых кремнеземных материалов различной морфологии в качестве элементов сенсоров различного функционального назначения. Показана возможность создания биосенсоров для аналитического определения гербицидов на примере наиболее распространенного в мире гербицида 2,4-D.

1. Castillo J. Sensors and Actuators B. -2004. -**102**. -P. 179—194.
2. Wolfbeis O.S. // Analyt. Chem. -2000. -**72**. -P. 81—89.
3. Kresge T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al. // Nature. -1992. -**359**. -P. 710.
4. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1992. -**114**. -P. 10834.
5. Yang M., Coombs N., Ozin G.A. // Nature. -1997. -**386**. -P. 692.
6. Huo Q., Zhao D., Feng J. et al. // Adv. Mater. -1997. -**9**. -P. 974.
7. Yang H., Vovk G., Coombs N. et al. // J. Mater. Chem. -1997. -**8**. -P. 743.
8. Sanches C., Ribot F., Liebau B. // Ibid. -1999. -**9**. -P. 35—41.
9. Wirnsberger G., Yang P., Scott B.J. et al. // Spectro-

- chim. Acta. Pt A 57. -2001. -P. 2049—2060.
10. Wirnsberger G., Scott B.J., Stucky G.D. // Chem. Commun. -2001. -13. -P. 119—120.
 11. Belhadj Miled O. // J. Physics and Chemistry of Solids. -2004. -65. -P. 1751—1755.
 12. Scott B.J., Wirnsberger G., Stucky G. // Chem. Mater. -2001. -13. -P. 3140—3150.
 13. Vinu A., Murugesan V., Tangermann O., Hartmann M. // Ibid. -2004. -16. -P. 3056—3065.
 14. Kisler J.M., Stevens G.W., Connor A.J. // Mater. Phys. Mech. -2001. -4. -P. 89—83.

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry
of NAS of Ukraine, Kyiv

Received 24.05.2005

УДК 541.183

Т.В. Ковальчук, Л.С. Костенко, В.М. Зайцев

РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНУ З КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ НА ПОВЕРХНІ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Методами спектроскопії дифузійного відбиття досліджено утворення різнолігандних комплексів La (III) із закріпленими на поверхні кремнезему комплексонами $\text{SiO}_2\sim\text{L}$ (L — етилендіамінтетраоцтова, імінодіоцтова, амінодифосфонова та *o*-саліциламінометилфосфонова кислоти) та водним розчином ксиленолового оранжевого (КО). Показано, що зв'язування КО відбувається за рахунок комплексоутворення по механізму приєднання КО до вихідного комплексу $\text{SiO}_2\sim\text{L}_2\cdot\text{La}^{3+}$. При цьому утворюються стійкі при рН 5—8 комплекси, що відповідають складу $(\text{SiO}_2\sim\text{L}_2\cdot\text{La}^{3+})_2\cdot\text{KO}$.

Утворення різнолігандних комплексів (РЛК), до складу яких входять ліганди, закріплені на поверхні неорганічних носіїв, є поширеним явищем і знаходить застосування при створенні чутливих елементів хімічних сенсорів та стаціонарних фаз для лігандно-обмінної хроматографії [1, 2]. На поверхні комплексоутворюючих хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) до одного йону металу може координуватись один-два закріплені ліганди, що обумовлює координаційну ненасиченість поверхневого комплексу [3]. Коли вільні координаційні місця займають молекули розчинника або інших присутніх у системі лігандів, утворюються РЛК. Встановлення будови РЛК в таких системах є складною задачею [3]. При використанні в якості лігандів хромофорних реагентів утворювані комплекси забарвлені, що створює можливість дослідження із застосуванням електронної спектроскопії дифузійного відбиття (СДВ). Хромофорний реагент повинен помітно відрізнятись від його комплексу із досліджуваним катіоном за смугами поглинання в електронних спектрах; а його комплексоутворююча здатність — наближатись до комплексоутворюючої здатності закріплених лігандів. Такі утворення РЛК можуть бути використані при створенні тест-систем визначення мікрокількостей неорганічних катіонів у воді.

У даній роботі досліджено утворення РЛК на поверхні комплексоутворюючих кремнеземів та встановлено їх склад. В якості центрального йону вибрано La (III), оскільки саме йони рідкоземельних металів, завдяки високому координаційному числу (КЧ), виявляють здатність до утворення РЛК [4]. Відомо, що РЛК рідкоземельних елементів у розчині утворюються із різними типами лігандів, одним з яких виступає комплексонат-йон, а другим аніон органічної кислоти; багатоатомний фенол, β-дікетон; органічна основа [11]. Саме тому для утворення поверхневих РЛК були використані кремнеземи із закріпленими комплексонами [5]. Як хромофорний ліганд досліджували ксиленоловий оранжевий (КО) — трифенілметановий барвник, що містить хелатні групи імінодіацетату [6].

Концентрацію вихідного розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ встановлювали комплексометрично, робочі розчини готували розведенням вихідного. 0.05 % водні розчини КО, арсеназо III та 0.01 М $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ (1:4) розчин цетилпіридинійброміду (ЦПБ) отримували розчиненням точної наважки реагенту (ч.д.а.). Ацетатний буферний розчин з рН 3.2 та розчин гідрохлориду трисгідроксиметиламінометану (Tris) з рН 7.5 готували згідно з роботами [7, 8]. ХМК були синтезовані раніше [9], концентрацію закріплених груп визна-

© Т.В. Ковальчук, Л.С. Костенко, В.М. Зайцев, 2005

чали за даними елементного аналізу та потенціометричного титрування (табл. 1). Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі Specol 11, Carl Zeiss, Jena. СДВ твердих зразків записували на спектрофотометрі Specord M-40 відносно MgO. Кислотність водних розчинів та суспензій визначали за допомогою йонометра I-130.

Оптимальні умови вилучення La^{3+} в інтервалі pH 1—9 вивчали за наступною методикою. В конічні колби на 25 мл поміщали розчин, що містив La^{3+} (40—60 мкг), додавали HCl чи NaOH для створення необхідної кислотності і розводили водою до мітки. Розчин переносили в стакан (50 мл) додавали сорбент (0.2 г) і перемішували протягом 1—2 год. Вимірювали рівноважне значення pH розчину. Вміст лантану у водній фазі визначали спектрофотометрично по реакції з арсеназо III [10]. Кількість моль йонів лантану, поглиненого 1.0 г сорбенту, розраховували по різниці між вихідною та рівноважною концентраціями у водній фазі.

Сорбцію йонів La (III) вивчали в статичному режимі. До 0.2 г ХМК додавали 25 мл розчину лантану з концентрацією від 10^{-5} до 10^{-3} М при оптимальному для кожного сорбенту значенні pH. Суспензію витримували добу при постійному перемішуванні. Кількість сорбованого металу визначали за наведеною вище схемою. Аналогічно вивчали сорбцію La^{3+} на SiO_2 . Для визначення систематичних помилок паралельно аналізували контрольний розчин солі лантану без сорбенту.

Оптимальні умови вилучення КО на ХМК досліджували при pH 2—8. У конічні колби до 0.2 г сорбенту добавляли КО в розрахунку 10^{-4} М на 1 г сорбенту, створювали відповідну кислотність розчинів та перемішували протягом 1—2 год. Вміст КО у водній фазі визначали спектрофотометрично. Для цього в мірні колби на

25 мл до певного об'єму розчину КО ($1.0 \cdot 10^{-6}$ — $1.5 \cdot 10^{-4}$ М) додавали 5 мл ацетатного буферу, доводили до мітки та фотометрували при $\lambda = 435$ нм. Кількість поглиненого барвника розраховували по різниці між вихідною та рівноважною концентраціями у водній фазі.

При дослідженні комплексоутворення в системі КО—ХМК— La^{3+} перевіряли вплив кожного із компонентів на визначення іншого. Знайдено, що при pH 3.2 комплекс La^{3+} із КО не утворюється і вплив йонів La (20-кратний надлишок) на визначення КО відсутній. При визначенні La^{3+} за реакцією з арсеназо III калібрувальна залежність в присутності КО (100-кратний надлишок) ідентична попередньо отриманій у відсутності КО.

Комплексоутворення в системі $\text{SiO}_2 \sim \text{L} - \text{La}^{3+}$ —КО вивчали двома методами. Метод А — при сталих концентраціях L та La^{3+} та зміні співвідношення $[\text{KO}] : [\text{La}^{3+}]$. До 0.2 г сорбенту або його комплексу з La^{3+} додавали 25 мл $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ М розчину КО при оптимальному для кожного кремнезему pH вилученні La^{3+} (pH 5.8—6). Від експериментальних розчинів відбирали аліквотну частину і встановлювали рівноважну концентрацію КО спектрофотометрично.

Метод Б — при співвідношеннях $[\text{KO}] : [\text{L}] = 4$ та $[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}]$ від 0.25:1 до 4:1. Сорбенти, при постійній кислотності розчину (pH 5.8—6), приводили у контакт із розчином, що містив КО, та розчином йонів La^{3+} , так щоб співвідношення $[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}]$ змінювалось від 0.25:1 до 4:1. Систему витримували одну добу, після чого визначали рівноважні концентрації КО та La^{3+} , розраховували адсорбовані кількості обох компонентів. Для кожної серії зразків записували спектри дифузійного відбиття.

Визначення La^{3+} в присутності КО із ЦПБ. Цей метод базується на утворенні РЛК La^{3+} із КО та ЦПБ. За основу використали методику

Т а б л и ц я 1

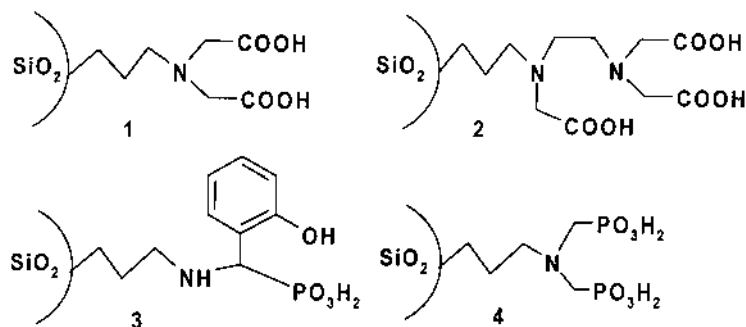
Деякі характеристики ХМК та комплексів йонів La (III) з ХМК (C_L — концентрація ліганду за даними потенціометричного титрування)

ХМК	C_L , ммоль/г	pH сорбції, %		COE La, ммоль/г	C_{La}^a / C_L^a	tgα (pH)
		50	100			
SiO_2 -ЕДТК	210	2.8	3.5	105	1/2	1 (1.2–3.4); 0.5 (3.4–4.2)
SiO_2 -АДФК	170	3.0	3.6	55	1/3	1 (2.8–3.6); 0.5 (3.6–5.0)
SiO_2 -ІДК	70	3.2	5.5	25	1/3	1 (2.8–3.6); 0.5 (3.6–7.0)
SiO_2 -САФК	140	5.0	5.8	70	1/2	1 (4.0–7.0)

[7]. У мірні колби на 25 мл вносили різні об'єми (0.2—3 мл) 10^{-4} М розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, додавали 3 мл буферу Tris, 2 мл 0.01 М розчину ЦПБ, 3 мл 10^{-3} М розчину КО та доводили до мітки. Через 20 хв вимірювали оптичну густину при $\lambda=625$ нм. Надлишок КО у досліджуваних розчинах не впливає на визначення йонів La (III). Рівноважну концентрацію йонів La (III) визначали за калібрувальним графіком.

Розрізняють декілька схем утворення РЛК [11]: а — до більш стійкого комплексу із одним типом лігандів приєднується залишок другого ліганду з меншою комплексоутворюючою здатністю (приєднання відбувається або через нижче число донорних атомів, або з руйнуванням деяких зв'язків вихідного комплексу); б — якщо два ліганди мають приблизно рівні комплексоутворюючі властивості, вихідний комплекс може дисоціювати, а склад утворюваного РЛК визначатиметься співвідношенням їх концентрацій та констант комплексоутворення.

Стосовно лігандів у системі $\text{SiO}_2\text{—L—La}^{3+}$ КО, йони La^{3+} у розчині утворюють стійкі комплекси як з КО (складу 1:1 та 1:2 при pH 5—6 [7], які характеризуються поглинанням при 576 нм), так і з закріпленими комплексонами: етилендіамінтетраоцтова ($\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$) [12], імінодіоцтова ($\text{SiO}_2\text{—ІДК}$), амінодифосфорова ($\text{SiO}_2\text{—АДФК}$) та *о*-саліциламінотетрафосфорова ($\text{SiO}_2\text{—САФК}$) кислоти [13], що представлені схемами:



$\text{SiO}_2\text{—ІДК}$ (1); $\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$ (2);
 $\text{SiO}_2\text{—САФК}$ (3); $\text{SiO}_2\text{—АДФК}$ (4).

Комплекси у системі $\text{SiO}_2\text{—L—La}^{3+}$. На першому етапі досліджували умови утворення та встановлення складу комплексів La^{3+} на поверхні кремнеземів із закріпленими комплексонами у відсутності КО. Було встановлено, що залежності сорбції лантану від pH (рис. 1) мають S-подібний вигляд, що свідчить про вилучення

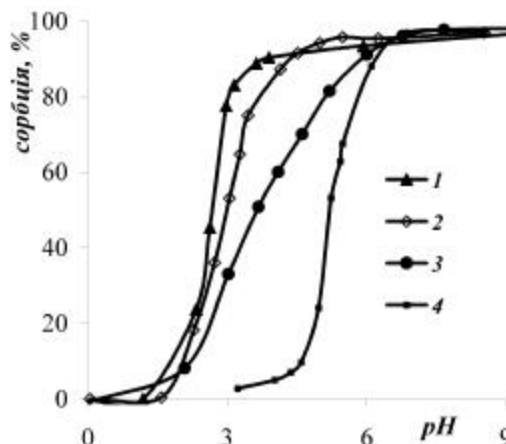


Рис. 1. Залежність сорбції йонів La (III) від pH розчину на різних ХМК: 1 — $\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$; 2 — $\text{SiO}_2\text{—АДФК}$; 3 — $\text{SiO}_2\text{—ІДК}$; 4 — $\text{SiO}_2\text{—САФК}$.

йонів La^{3+} за рахунок комплексоутворення.

Значення pH, при якому 50 % введеного металу зв'язується у комплекс, наведені у табл. 1. Ці величини є характеристиками спорідненості сорбентів до йонів La (III). Відповідно до даних табл. 1 найвищу спорідненість мають $\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$ та $\text{SiO}_2\text{—АДФК}$. Оскільки неспецифічне поглинання лантану немодифікованим SiO_2 при $\text{pH} \leq 6$ становить лише 3 ммоль/г (менше 2—10 % від сорбції лантану на ХМК), можна вважати, що сорбція йонів в діапазоні pH 2—6 відбувається за рахунок комплексоутворення металу із закріпленим лігандом. Криві залежності десорбції La^{3+} від кислотності розчину практично співпадають з кривими сорбції, що свідчить про зворотність процесів комплексоутворення.

Для встановлення складу комплексів на поверхні може бути використаний тангенс кута нахилу ($\text{tg}\alpha$) залежності логарифму коефіцієнту розподілу металу між фазою сорбенту та розчином (D_g) від pH розчину. В області малих заповнень величина $\text{tg}\alpha$ відображає кількість йонів H^+ , що заміщує один йон металу у донорній групі ліганду. Так, згідно із величинами $\text{tg}\alpha$ (табл. 2), відбувається заміщення одного протону йоном лантану в усьому діапазоні pH при зв'язуванні із $\text{SiO}_2\text{—САФК}$, а також при pH 1.2—3.4 ($\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$), pH 2.8—3.6 ($\text{SiO}_2\text{—АДФК}$ та $\text{SiO}_2\text{—ІДК}$). При зростанні кислотності розчинів для останніх трьох сорбентів зв'язування йонів лантану у комплекс відбувається із депо-

Т а б л и ц я 2

Характеристики РЛК, утворених в системі КО—La (III)—ХМК

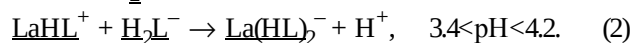
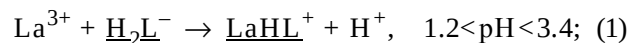
Параметри *	Розчин	SiO ₂ -La	Комплекси La (III)—ХМК			
			САФК	ІДК	АДФК	ЕДТК
pH	5	6	6	4	6	5
COE _{КО} , ммоль/г	—	9	20	25	20	25
C _{La} ^a /C _{КО} ^a	—	1:1	3:1	1:1	3:1	4:1
λ, нм	576	560	550	585	525	525
Δλ, нм	0	16	26	9	51	51

* pH — початку комплексоутворення; λ — максимум поглинання РЛК у СДВ; Δλ — зсув максимуму поглинання РЛК у СДВ відносно комплексу у розчині.

тонізацією двох йонів H⁺ комплексу і після pH 6—7 не пов'язано із депротонуванням.

Для всіх досліджуваних ХМК величини COE (табл. 1) пропорційні концентрації закріплених лігандів. Сорбційна ємність найбільша для SiO₂-ЕДТК і становить 105 ммоль/г. Приблизно однаково поглинають SiO₂-АДФК та SiO₂-САФК (55 та 70 ммоль/г відповідно). Найменшу COE має SiO₂-ІДК (25 ммоль/г, табл. 1). Відношення COE до концентрації закріплених груп C_L може вказувати на співвідношення металу до ліганду у закріпленому комплексі, тобто його склад, що також представлено в табл. 1. Точне встановлення складу комплексу вимагає більш детального аналізу результатів.

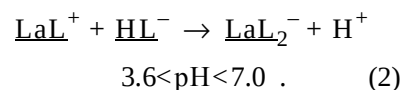
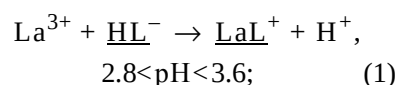
Взаємодія лантаноїдів із ЕДТК-йоном у розчині (pK_α 2, 2.67, 6.16 та 10.26) відбувається за схемою: Ln³⁺ + H₂L²⁻ → LnHL⁰ + H⁺ [5]. Утворений комплекс LnHL⁰ може переходити в комплекси іншого складу, наприклад, LnL⁻ при зростанні pH та LnHL₂⁴⁻ при зростанні концентрації ліганду. ЕДТК закріплено на кремнеземі через ацетатну групу, що відповідає складу H₃L та H₂L⁻ при контакті з розчином. Виходячи з аналізу величин tgα, комплексоутворення можна описати схемою, подібною до розчину:



Висока щільність закріплених груп на поверхні SiO₂-ЕДТК обумовлює можливість утворення комплексу La(HL)₂⁻, що також узгоджується з співвідношенням C_M/C_L, визначеним за ізотермою сорбції. Така схема не суперечить пра-

вилу, за яким монопротоновані комплекси характерні для комплексонів з дентатністю менше 6, а загальна кількість протонів, що входять до комплексу, не повинна перевищувати кількість залишків лігандів [12].

Закріплена імінодіоцтова кислота (pK_a розчину 4, 9.77) відповідає складу H₂L та HL⁻ і при контакті з розчином. Згідно із величинами tgα, утворення поверхневого комплексу може бути описано схемою:



Співвідношення C^aMe/C^aL=1:3, але ймовірним можна вважати утворення поверхневого комплексу, в якому один атом La координує два закріплені ліганди.

Аналогічно, для закріплених груп SiO₂-АДФК та SiO₂-САФК, що у кислому середовищі мають, відповідно, склад H₂L²⁻ та HL⁻, згідно із величинами tgα (табл. 2), комплексоутворення починається з формування комплексів складу LaHL (SiO₂-АДФК) та LaL⁺ (SiO₂-САФК). При зростанні pH утворюються комплекси La(HL)₂³⁻ (SiO₂-АДФК) та LaL₂⁻ (SiO₂-САФК), що для SiO₂-САФК узгоджується із COE та C_L/C_{La}.

Закріплені комплекси лантану з органічними барвниками. Для знаходження оптимальних умов утворення різнолігандних комплексів вивчали залежність сорбції барвника від pH для немодифікованого кремнезему, КХМК у відсутності металу та у потрійній системі КХМК—La (III)—КО в межах pH 3—8. Паралельно із кількісним дослідженням адсорбції КО із розчинів проводили вивчення СДВ кремнеземів, для яких досліджували утворення різнолігандних комплексів.

Взаємодія КО із кремнеземом. Незначна сорбція барвника на немодифікованому кремнеземі (9 ммоль/г) в усій вивченій області pH (4—8) обумовлена неспецифічною адсорбцією на силанольних групах поверхні. СДВ адсорбованого КО співпадає із спектром поглинання у розчині.

Взаємодія комплексу КО з La (III) із кремне-

земом. На поверхні немодифікованого кремнезему при $\text{pH} < 6$ комплекс не адсорбується. У СДВ відповідного зразку спостерігають дві смуги поглинання в області 460 та 615 нм, що вказують на адсорбцію самого барвника. Із зростанням pH (6—8) в спектрах з'являється плече в області 560 нм (рис. 2), що відповідає утворенню та адсорбції на поверхні комплексу La (III) з КО (9 ммоль/г). Зсув смуги поглинання відносно відповідного одноріднолігандного комплексу у розчині становить 16 нм. При обробці кремнезему водою комплекс та КО повністю десорбуються.

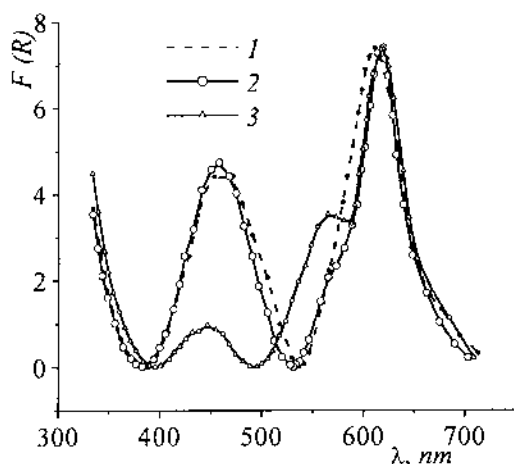


Рис. 2. СДВ КО, сорбованого на SiO_2 , в присутності йонів La (III) : 1 — pH 5; 2 — pH 6; 3 — pH 7.

Взаємодія КО із ХМК. На поверхні досліджуваних ХМК відбувається поглинання молекулярної форми КО в кислому середовищі ($\text{pH} < 4$), за рахунок фізичної сорбції. При цьому у відповідних СДВ присутня смуга поглинання нейонізованої форми КО (460 нм). Адсорбція барвника на поверхні ХМК (SiO_2 -ЕДТК та SiO_2 -ІДК) при pH 4—8 незначна (3—5 ммоль/г, табл. 2) завдяки електростатичному відштовхуванню аніонних форм поверхневих груп та КО. Після обробки зразків водою спостерігається повна десорбція КО. Однак при сорбції КО на SiO_2 -АДФК та SiO_2 -САФК спостерігали високу міцність утримання адсорбованого барвника при pH 4—6, що пояснюється кислотно-основною взаємодією із залишковими аміногрупами на поверхні. При $\text{pH} > 6$ зменшується кількість йонно-зв'язаної форми барвника, але повної десорбції не відбувається.

Адсорбований на поверхні ХМК барвник характеризується двома смугами поглинання, ана-

логічними поглинанням у розчині: широка інтенсивна смуга при 410—445 нм і мало інтенсивна при 580—600 нм, при чому інтенсивність останньої смуги зростає із збільшенням pH сорбції. Спостерігається деякий зсув максимумів поглинання відносно розчину (460 нм) за рахунок взаємодії КО із поверхневими групами кислотно-основної природи: SiO_2 -ІДК (445, 600 нм), SiO_2 -ЕДТК (435, 580 нм), SiO_2 -САФК (425, 580 нм), SiO_2 -АДФК (410, 590 нм). Для вивчення ролі кислотно-основної взаємодії у адсорбції барвника дослідили взаємодію КО та амінопропілсилікагеля. Було доведено, що кислотно-основна взаємодія приводить до поглинання барвника з кислих розчинів і появи інтенсивних смуг поглинання при 435 та 590 нм, а збільшення pH розчину супроводжується десорбцією КО. Враховуючи отримані результати, сорбцію барвника в потрійній системі ХМК— La (III) —КО вивчали в межах pH 4—8.

Взаємодія КО з комплексами La (III) —ХМК. В потрійній системі КО— La (III) —ХМК спостерігається кількісне зв'язування КО, причому СОС від кислотності розчину (в межах pH 4—8) не залежить. Зразки КО— La (III) —ХМК характеризуються інтенсивним поглинанням у СДВ в області 610—620 нм та менш інтенсивним поглинанням в області 520—560 нм. Поява останньої смуги поглинання може свідчити про утворення поверхневого РЛК. Ця смуга з'являється із початком комплексоутворення, а саме при pH 4 (SiO_2 -ІДК), pH 5 (SiO_2 -ЕДТК) та pH 6 (SiO_2 -САФК, SiO_2 -АДФК), а інтенсивність її поглинання зростає із ростом pH сорбції до 8 (рис. 3, 4). Положення максимуму поглинання визначається типом ХМК і знаходиться біля 585 нм (SiO_2 -ІДК), 550 нм (SiO_2 -АДФК) та 525 нм (SiO_2 -ЕДТК та SiO_2 -САФК). Значний зсув (крім SiO_2 -ІДК) щодо відповідного монолігандного комплексу (576 нм) свідчить про утворення РЛК на поверхні ХМК. Той факт, що кількість адсорбованого КО не залежить від кислотності розчину (pH 4—8), означає, що утворення поверхневих комплексів ХМК— La —КО не залежить від ступеня йонізації молекули КО. Поверхневі комплекси характеризуються високою стійкістю, оскільки десорбція КО та йонів La (III) при pH 5—9 відсутня.

Вивчення складу різнолігандних комплексів за методом зсуву рівноваги. Для встановлення складу комплексів КО— La (III) —ХМК потрійні системи вивчали при сталій концентрації лантану і ковалентно закріплених лігандів. Створюючи

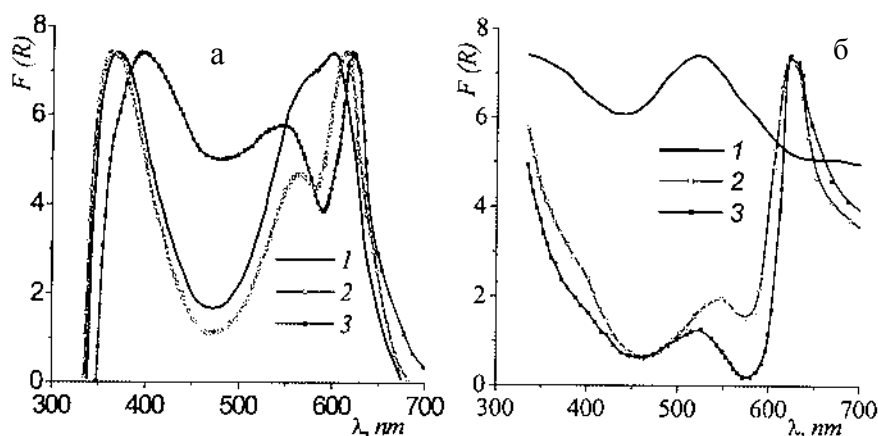


Рис. 3. СДВ КО, адсорбованого на $\text{SiO}_2\text{—ІДК—La(III)}$ (а) та $\text{SiO}_2\text{—ЕДТК—La(III)}$ (б) при рН 4 (1); 5 (2); 7 (3).

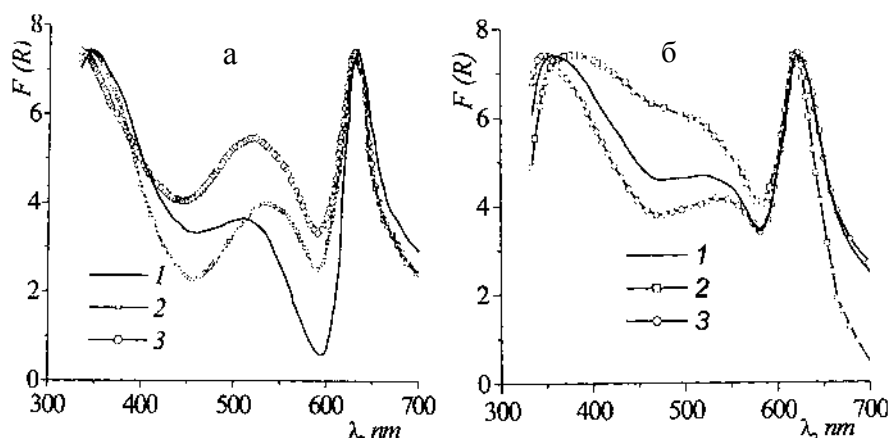


Рис. 4. СДВ комплексу КО, адсорбованого на $\text{SiO}_2\text{—САФК La(III)}$ (а) та на $\text{SiO}_2\text{—АДФК La(III)}$ (б) при рН 5 (1); 6 (2); 7 (3).

змінну концентрацію барвника, вивчали ізотеру його сорбції на поверхні La(III)—ХМК при рН 6 (в оптимальних умовах утворення РЛК). Кількісне поглинання КО відбувається лише у потрібній системі КО—La(III)—ХМК . Величини СОЕ більші за адсорбцію у системі КО—La(III)—SiO_2 , а також у системі КО—ХМК , що свідчить про поглинання КО саме за рахунок зв'язування у різнолігандний комплекс. У процесі адсорбції КО десорбції лантану з поверхні ХМК не відбувається, тобто РЛК утворюється без деградації закріплених комплексів.

Співвідношення $\text{L} : \text{La(III)} : \text{КО}$ для кремнезему з закріпленими групами імінодіоцтової кислоти дозволяє запропонувати формулу $(\text{SiO}_2 \sim \text{ІДК})_2 \cdot \text{La}^{3+} \cdot \text{КО}_1$. Для інших вивчених кремнеземів ємності сорбентів за КО значно нижчі за концентрацію зв'язаних йонів La та концентрацію

закріплених лігандів (табл. 1, 2). Можливим поясненням низької адсорбційної ємності за КО є стеричні ускладнення при координації КО. Значні розміри молекули КО ($15 \text{ \AA}$) та наявність двох віддалених рівноцінних хелатуючих центрів дозволяють молекулам барвника виступати містковим лігандом, одночасно координуючись до двох йонів лантану, із зв'язуванням двох одноріднолігандних комплексів на поверхні. РЛК утворюється за механізмом приєднання КО до вихідного комплексу без його руйнування. В цьому випадку склад комплексів відповідатиме формулі $(\text{SiO}_2 \sim \text{L}_2 \cdot \text{La}^{3+})_2 \cdot \text{КО}_1$. На користь такого припущення свідчать ємності сорбентів за КО та відсутність рН-залежності адсорбції КО на кремнеземах.

Вивчення складу різнолігандних комплексів за методом ізомольних серій. Для підтвердження механізму утворення РЛК було апробовано наступний підхід. Комплекс лантану з КО складу 1:1, попередньо отриманий у розчині, було адсорбовано на ХМК, що привело до утворення РЛК, ідентичних попередньо отриманим. Крім того, утворення РЛК для $\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$ та $\text{SiO}_2\text{—АДФК}$ додатково вивчили із використанням модифікованого методу ізомольних серій: при сталому співвідношенні $[\text{КО}] : [\text{L}] = 4$ змінювали мольне співвідношення йонів La до КО ($[\text{La}^{3+}] : [\text{КО}]$) від 1:4 до 4:1 і вивчали розподіл йонів La(III) та КО між розчином та твердою фазою.

$\text{SiO}_2\text{—ЕДТК}$. Встановлено, що поглинання КО збільшується пропорційно зростанню концентрації йонів La(III) від 1:4 до 1:1, досягає максимального значення (30 моль/г) при співвідношенні $[\text{La}^{3+}] : [\text{КО}] = 1:1$ і не змінюється навіть при 4-кратному надлишку йонів лантану. При цьому співвідношення $C_{\text{La}}^a / C_{\text{КО}}^a = 3:1$. При збільшенні $[\text{La}^{3+}] : [\text{КО}]$ інтенсивність смуги поглинання при 525 нм, що відповідає за

утворення РЛК, поступово зростає і досягає максимальної інтенсивності при $[La^{3+}]:[KO] = 1:1$ (рис. 5). При співвідношеннях $[La^{3+}]:[KO]$ 2:1, 3:1 та 4:1 спектр не змінюється.

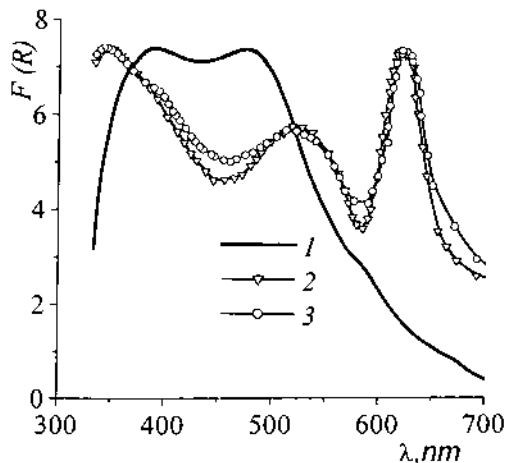


Рис. 5. СДВ КО, адсорбованого на SiO_2 -ЕДТК (1) і SiO_2 -ЕДТК La(III): $[La^{3+}]:[KO] = 1:1$ (2) та $[La^{3+}]:[KO] = 4:1$ (3).

Визначена СОЄ за КО (30 ммоль/г) трохи перевищує отриману з ізотерми сорбції (25 ммоль/г), а вилучення лантану не досягає максимального значення (75 проти 105 ммоль/г). У порівнянні з попередніми дослідями не спостерігається збільшення ємності SiO_2 -ЕДТК сорбенту за лантаном та КО і утворення комплексів еквімолярного складу. Це означає, що і в даному випадку утворення РЛК відбувається за схемою приєднання КО до комплексу SiO_2 -ЕДТК $_2$ - La^{3+} . Таким чином, склад утвореного РЛК відповідає формулі $(SiO_2 \sim EДTK_2 \cdot La^{3+})_2 \cdot KO_1$.

SiO_2 -АДФК. Із зростанням $[La^{3+}]:[KO] = 1:4$ — $4:1$ зростають адсорбовані кількості як йонів La(III), так і КО, але співвідношення $C_{La}^a/C_{KO}^a = 5:1$ постійне. В даних умовах СОЄ сорбента за КО не змінюється, а СОЄ за лантаном зростає (110 ммоль/г) і вдвічі перевищує розраховану за ізотермою сорбції. Це відрізняє SiO_2 -АДФК від SiO_2 -ЕДТК, оскільки із збільшенням рівноважної концентрації йонів La(III) та КО змінився склад комплексу. Імовірно, що на поверхні SiO_2 -АДФК утворення РЛК відбувається із заміщенням частини АДФК-лігандів в одноріднолігандному комплексі на КО. В даних умовах можна припустити утворення суміші одноріднолігандних комплексів складу $(SiO_2 \sim AДФK)_2 \cdot La^{3+}$ та різнолігандних поверхне-

вих комплексів складу $(SiO_2 \sim AДФK \cdot La^{3+})_2 \cdot KO$.

Для з'ясування ролі йонообмінних взаємодій у поглинанні комплексу La—КО за аналогічною методикою досліджували сульфомодифікований сорбент силохром (СХ—СУ), функціональні групи якого не утворюють комплексів із йонів La(III). На SiO_2 —СУ не відбувається сорбції КО у відсутності La, але спостерігається поглинання La та КО у співвідношенні $C_{La}^a/C_{KO}^a = 1:1$ та кількості 8 ммоль/г (при співвідношенні $[La^{3+}]:[KO] = 2:1$), що вказує на адсорбцію комплексу La—КО. СДВ підтверджують саме адсорбцію комплексу La—КО. Тобто було виключено вклад йонообмінного механізму адсорбції КО у відсутності комплексоутворюючих груп на поверхні.

Таким чином, було встановлено, що кремнеземи з ковалентно закріпленими групами комплексонів утворюють стійкі комплекси з йонами La(III), причому в області рН 6—8 досягається кількісне зв'язування. Процес зв'язування проходить зворотно. За допомогою спектроскопії дифузійного відбиття було встановлено, що поверхневі комплекси La(III) при рН 4—8 здатні приєднувати КО із розчинів з утворенням забарвлених різнолігандних комплексів складу $(SiO_2 \sim L_2 \cdot La^{3+})_2 \cdot KO$. Приєднання КО до поверхневого комплексу відбувається без депротонування його молекули.

РЕЗЮМЕ. Методами потенциометрии и спектроскопии диффузного отражения исследовано образование разнолигандных комплексов La(III) с закрепленными на поверхности силикагеля комплексонами $SiO_2 \sim L$ (этилендиаминтетрауксусной, иминодиуксусной, салициламинометилфосфоновой и аминоксидифосфоновой кислот) и водным раствором ксиленолового оранжевого (КО). Показано, что связывание КО не сопровождается депротонированием и происходит за счет комплексообразования по механизму присоединения КО к исходному комплексу $SiO_2 \sim L_2 \cdot La^{3+}$. При этом образуются устойчивые при рН 6—8 комплексы состава $(SiO_2 \sim L_2 \cdot La^{3+})_2 \cdot KO$.

SUMMARY. Formation of mixed-ligand complexes of La(III) with aqueous solution of xylenole orange (XO) from one part and silica-grafted complexones ($SiO_2 \sim L$, where L — ethylenediaminetetraacetic, iminodiacetic, salicylaminomethylphosphonic and aminodiphosphonic acid) from the other part was studied with the use of potentiometry and UV-Vis spectroscopy. Adsorption of XO is pH-independent and proceeds via its coordination to preformed grafted complexes $SiO_2 \sim L_2 \cdot La^{3+}$. It results in formation of stable (pH 6—8) mixed-ligand complexes with structure $(SiO_2 \sim L_2 \cdot La^{3+})_2 \cdot XO$.

1. *Davankov V.A., Bochkov A.S., Kurganov A.A. et al.* // *Chromatographia*. -1980. -**13**. -Р. 677.
2. *Davankov V.A., Kurganov A.A.* // *Ibid.* -1983. -**17**. -Р. 686.
3. *Холин Ю.В., Зайцев В.Н.* Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. -Харьков: Фолио, 1997.
4. *Пилипенко А.Т., Тананайко М.М.* Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в органической химии. -М.: Химия, 1983.
5. *Костромина Н.А.* Комплексоны редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
6. *Пилипенко Ф.Т.* Органічні реактиви в неорганічному аналізі. -Київ: Вищ. шк., 1972.
7. *Svoboda V., Chromy V.* // *Talanta*. -1986. -**13**. -Р. 237—244.
8. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии: 5-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1979.
9. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнезёмы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
10. *Горюшина В.Г., Савин С.Б.* // *Журн. аналит. химии*. -1963. -**18**. -С. 1340.
11. *Лукачина В.В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. - Киев: Наук. думка, 1988.
12. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники / Пер. с нем. В.А. Барабанова. -М: Мир, 1971.
13. *Marthol M., Chmelichek J., Alovitdinov A. V. et al.* // *J. Chromatogr.* -1974. -**102**. -Р. 89—94.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 08.06.2005