

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 71
октябрь
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Аналітична хімія

- ГЕОРГІЄВСЬКИЙ В.П. Основні напрями розвитку фармацевтичного аналізу в Україні 79
- КАЛІНІЧЕНКО І.О. Хемілюмінесцентний аналіз на основі реакцій окиснення люмінолу в специфічних режимах 86
- БЛАЖЕЄВСЬКИЙ М.Є. Полярографічне визначення пеніцилінів з використанням перокси-кислотного окиснення 90
- МІЛЮКІН М.В. Твердофазна екстракція у визначенні обмежено-летких органічних сполук у воді методом хромато-мас-спектрометрії 93
- САПРИКІН А.І., ШЕЛПАКОВА І.Р. Методи аналізу високочистих матеріалів з попереднім концентруванням домішок 104
- ГЕРДА В.І., КОБИЛІНСЬКА Н.Г., ЗАЙЦЕВ В.М., ІЛЬІН В.Г. Синтез та протолітичні властивості періодично впорядкованих мезопористих органокремнеземів типу МСМ-41, функціоналізованих алкіламінами 112
- ЧМИЛЕНКО Ф.О., КОРОБОВА І.В., МІКУЛЕНКО О.В. Йонометричне визначення поліелектролітів у водних розчинах 120
- ЧМИЛЕНКО Ф.О., ТРОФИМЧУК А.К., ВОРОПАЄВ В.О. Використання мідного колектора при вилученні дорогоцінних металів з руд та продуктів їх переробки 123

Інформація. Хроніка

- XXII Міжнародна Чугаєвська конференція з координаційної хімії 127

Содержание

Аналитическая химия

- ГЕОРГИЕВСКИЙ В.П. Основные направления развития фармацевтического анализа в Украине 79
- КАЛИНИЧЕНКО И.Е. Хемилюминесцентный анализ на основе реакций окисления люминола в специфических режимах 86
- БЛАЖЕЕВСКИЙ М.Е. Полярографическое определение пенициллинов с использованием перокси-кислотного окисления 90
- МИЛЮКИН М.В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии 93

САПРЫКИН А.И., ШЕЛПАКОВА И.Р. Методы анализа высокочистых материалов с предварительным концентрированием примесей	104
ГЕРДА В.И., КОБЫЛИНСКАЯ Н.Г., ЗАЙЦЕВ В.Н., ИЛЬИН В.Г. Синтез и протолитические свойства периодически упорядоченных мезопористых органокремнезёмов типа MCM-41, функционализированных алкиламинами	112
ЧМИЛЕНКО Ф.А., КОРОБОВА И.В., МИКУЛЕНКО О.В. Ионметрическое определение полиэлектролитов в водных растворах	120
ЧМИЛЕНКО Ф.А., ТРОФИМЧУК А.К., ВОРОПАЕВ В.А. Использование медного коллектора при извлечении драгоценных металлов из руд и продуктов их переработки	123
Информация. Хроника	
XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии	127

Contents

Analitical Chemistry

GEORGIYEVSKIY V.P. General lines of pharmaceutical analysis development in Ukraine	79
KALINICHENKO I.E. Chemiluminescent analysis based on the luminol oxidation reaction in specific regimes	86
BLAZHEEVSKII N.Ye. Polarographic determination of penicillins using peroxyacid oxidation	90
MILYUKIN M.V. Solid-phase extraction in determination of semivolatile organic compounds in water by gas chromatography and mass spectrometry	93
SAPRYKIN A.I., SHELPKOVA I.R. Methods for the analysis of high-purity materials with pre-concentration of impurities	104
GERDA V.I., KOBYLINSKYA N.G., ZAITSEV V.N., ILJIN V.G. Synthesis and protolytic properties of the periodically ordered mesoporous organosilicas with MCM-41-type architectures functionalised by alkylamines	112
CHMILENKO F.A., KOROBOVA I.V., MIKULENKO O.V. Ionometric determination of polyelectrolytes in aqueous solutions	120
CHMILENKO F.A., TROFIMCHUK A.K., VOROPAYEV V.A. Use of copper header at extraction of noble metals from ores and their refined products	123

Information. News Items

XXIInd International Chugaev Conference on Coordination Chemistry	127
---	-----

УДК 615.07

В.П. Георгиевский

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В УКРАИНЕ

Рассмотрены вопросы современного развития фармацевтического анализа в Украине. Выделены и обсуждены его основные направления.

Развитие украинской фармацевтической промышленности характеризуется следующими особенностями: предприятия разрабатывают и производят в основном препараты-джинерики (generic drugs) — лекарственные средства (ЛС), на которые истек срок патентной защиты; предприятия переходят на требования надлежащей производственной практики (GMP), что требует создания необходимой документальной базы.

В соответствии с этим можно выделить следующие основные направления развития отечественного фармацевтического анализа: развитие новых методов и усовершенствование существующих; аналитическое обеспечение технологических исследований; стандартизация и валидация методик контроля качества ЛС; создание национальной системы стандартных образцов ЛС; создание национальной системы профессионального тестирования лабораторий контроля качества ЛС; оценка воспроизводимости различных методов в разных лабораториях; контроль фальсифицированных ЛС; развитие государственной фармакопеи Украины.

Развитие новых методов и усовершенствование существующих

Данное направление, которое длительное время было основным в отечественном фармацевтическом анализе, теряет свою актуальность в связи с массовым переходом предприятий на производство препаратов-джинериков (обычно однокомпонентных). Методики анализа последних, как правило, описаны в фармакопеях, поэтому необходимость в разработке новых методик (не говоря уже о методах) возникает достаточно редко. В тех случаях, когда такая необходимость есть (растительные и многокомпонентные препараты), обычно разрабатываются спектрофотометрические или селективные хроматографические методики.

Если для контроля качества ЛС необходимости в разработке новых методов обычно не возникает, то для контроля технологических операций это является достаточно актуальной проблемой. В качестве примера можно привести разработку кинетических методов в спектрофотометрическом и хемилюминесцентном вариантах, основанных на использовании пероксидных производных карбоновых кислот [1]. Разработанная на этой основе хемилюминесцентная методика контроля скрытой крови при предстерилизационной очистке изделий медицинского назначения широко применяется в медицинской практике [2]. Данный метод перспективен и для контроля технологических процессов, в частности, при отмывке оборудования.

Достаточно интересным направлением фармацевтического анализа является разработка электродов, селективных к конкретным лекарственным веществам. Это позволяет существенно ускорить и упростить анализ как ЛС, так и в токсикологической химии [3, 4].

Традиционным является поиск новых, более чувствительных цветореагентов для спектрофотометрического анализа ЛС [5]. Они могут быть полезны при групповом анализе растительных препаратов, при контроле экстенпоральных ЛС.

Многоволновая спектрофотометрия. Для количественного определения многокомпонентных ЛС был предложен вариант многоволновой спектрофотометрии — модифицированный метод наименьших квадратов [6], который имеет общее значение. Он основан на двух идеях — использовании информационных коэффициентов и нормализованных координат. Информационный коэффициент Каца–Розкина [7] (r_{ij}) — это доля оптической плотности j -го компонента смеси при i -й длине волны в оптической плотности стандартного раствора номинального состава.

© В.П. Георгиевский, 2005

Нормализованные координаты [6, 8]:

$$X_j = \frac{C_j}{C_j^{st}}; \quad Y_i = \frac{A_{ij}}{A_{ij}^{st}}, \quad (1)$$

где C — концентрация; A — аналитический сигнал (оптическая плотность); индекс st указывает на стандартный раствор.

Основное уравнение многоволновой спектрофотометрии в нормализованных координатах имеет вид [6]:

$$Y_i = \sum_{j=1}^m r_{ij} X_j, \quad i = 1 \dots n. \quad (2)$$

Уравнение (2) решается обычным методом наименьших квадратов:

$$X_k = \sum_{i=1}^n a_{ki}^{MMHK} \cdot d_i, \quad i = 1 \dots n; \quad (3)$$

$$a^{MMHK} = (r^T \cdot r)^{-1} \cdot r^T. \quad (4)$$

Ключевым моментом при этом было введение понятия коэффициента усиления спектрофотометрической погрешности многоволнового анализа по сравнению с обычной одноволновой спектрофотометрией [6, 8]:

$$K^{MMHK} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (K_j^{MMHK})^2} = \sqrt{\sum_{i,j=1}^{m,n} (a_{ij}^{MMHK})^2}. \quad (5)$$

Введение данного коэффициента позволяет легко прогнозировать погрешности многоволновой методики, а следовательно, сразу делать вывод о ее корректности [9]. С использованием формализма ММНК были решены все основные теоретические проблемы многоволновой спектрофотометрии — выбор аналитических длин волн, прогноз погрешности и т.д. ММНК является самым надежным и точным методом многоволнового анализа при серийном контроле качества ЛС [9]. Многоволновая спектрофотометрия стала рутинным фармакопейным методом анализа и впервые была введена в Государственную фармакопею Украины [10]. Ни одна другая фармакопея мира этого сделать пока не смогла.

Количественный учет априорной информации. Количественное определение промышленных ЛС имеет свои особенности. В частности, известно, что концентрации анализируемых компонентов находятся в пределах допусков ($\pm B$),

вблизи некоторых номинальных значений, определяемых составом ЛС. То есть, в обозначениях соотношения (3) можно считать, что $X_i = 1$ с доверительным интервалом, равным B . Для количественного учета этой априорно известной информации удобным оказалось использование нормализованных координат в формализме ММНК [11]. При этом в уравнение (3) включаются m дополнительных уравнений $X_i = 1$ с весами, равными отношению спектрофотометрической погрешности и допусков содержания компонентов. Полученная расширенная система уравнений решается далее методом наименьших квадратов. Количественный учет априорной информации повышает точность многоволнового анализа, а также позволяет в соответствующих случаях проводить анализ недоопределенных систем, то есть систем, в которых число длин волн меньше числа компонентов. Данный подход применим и для других методов или их комбинации.

Жидкостная хроматография. Одной из важнейших проблем жидкостной хроматографии является стандартизация сорбентов, колонок и подвижных фаз (ПФ). Ее решение идет по двум основным направлениям — развитие теоретической базы и экспериментальные исследования фактической стандартности сорбентов.

Модель единого адсорбционного центра. Наиболее важными сорбентами в ВЭЖХ являются оксидные сорбенты (обычно силикагель) с привитыми органическими группами. Известно, что около половины поверхности оксидного сорбента остается незакрытой. На основании этого была теоретически обоснована модель единого адсорбционного центра (МЕАЦ), согласно которой хроматографируемая молекула адсорбируется одновременно на нескольких типах адсорбционных центров [12]. Эта модель приводит к уравнению, которое можно рассматривать как обобщенное уравнение Сочевинского, хотя оно и не переходит в него в бинарных ПФ:

$$R_M = \lg k' = a - \sum_{i=1}^n b_i \cdot \lg C_i, \quad (6)$$

где C_i — концентрации компонентов n -компонентной ПФ.

Многомерные плоскости, описываемые данным уравнением для разных соединений в одной и той же многокомпонентной фазе, пересекаются в одной точке. Данное уравнение выполняется на всех типах привитых и непривитых сорбентов в различных многокомпонентных ПФ, как в ВЭЖХ, так и в ТСХ. Коэффициенты

b_i имеют физический смысл парциальных элюирующих сил компонентов ПФ. Из этого уравнения следует (и это подтверждается экспериментом), что все компоненты многокомпонентной ПФ являются активными (хотя и в разной степени), и понятия "прямофазный" и "обращенофазный" сорбент носят условный характер. Коэффициенты b_i позволяют также количественно оценить вклад различных адсорбционных центров на поверхности сорбента в хроматографический процесс и открывают еще одно направление стандартизации сорбентов.

Концепция эффективной концентрации подвижной фазы. Предположив, что в бинарных ПФ 12 и 13 выполняются линейные зависимости Сочевинского:

$$\begin{aligned} R_M(12) &= a_2 - b_2 \cdot \lg C_2, \\ R_M(13) &= a_3 - b_3 \cdot \lg C_3, \end{aligned} \quad (7)$$

удерживание в трехкомпонентной ПФ 123 можно описать уравнением [13]:

$$R_M(123) = a_2 - b_2 \cdot \lg C_{эф}, \quad (8)$$

где эффективная концентрация трехкомпонентной ПФ $C_{эф}$ находится из соотношения:

$$C_{эф} = C_2 + 10^{(a_3 - a_2)/b_3} \cdot C_3^{(b_2/b_3)}. \quad (9)$$

Уравнения (8), (9) выполняются на всех типах сорбентов в условиях как ВЭЖХ, так и ТСХ. Они легко обобщаются на случай любого числа компонентов.

Концепция эффективной концентрации позволяет не только прогнозировать величины удерживания в многокомпонентных ПФ по данным бинарных ПФ, но и построить единый элюотропный ряд однокомпонентных и многокомпонентных ПФ.

Мицеллярная жидкостная хроматография. Этот новый вид хроматографии интенсивно развивается. Включение в хроматографический процесс еще одной фазы (мицеллы) открывает новые возможности для разделения сложных объектов [14]. Недавно для характеристики хроматографического процесса в мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖК) предложена модель изменения микроокружения сорбата, которая связывает параметры удерживания с характеристиками мицеллообразования [15]. Данная модель экспериментально подтверждена при разделении антибиотиков ряда рубомицина [16] с мицеллярной подвижной фазой на основе додецилсульфата натрия, модифицированной 1-пентанолом или изопентанолом. При наличии трех эмпирических параметров модель

адекватно описывает экспериментальные данные в диапазоне концентрации додецилсульфата натрия 0.025—0.25 моль/л, объемной доли спирта — 0.5—2.5-3 %. МЖК широко применяется в анализе ЛС [14, 16], позволяя разрабатывать методики определения с улучшенными метрологическими характеристиками (повышение чувствительности и селективности, сокращение трудоемкости и длительности анализа, снижение стоимости и токсичности реагентов). Данный метод уже введен в примерно 5 % монографий ведущих фармакопей [14]. Широкое введение его в фармакопеи сдерживают трудности со стандартизацией. Можно ожидать, что в скором времени МЖК станет рутинным методом хроматографического фармацевтического анализа.

Экспериментальные исследования фактической стандартности ТСХ-пластинок. Используемые для фармакопейного анализа ТСХ-пластины должны отвечать требованиям Государственной фармакопеи Украины (ГФУ), гармонизированной с Европейской фармакопеей. Учитывая важность этого вопроса, были проведены обширные исследования всех типов ТСХ-пластин, имеющих на рынке Украины, на соответствие ГФУ. Наряду с важными практическими выводами о соответствии или несоответствии ГФУ было открыто новое явление неоднородности значений R_f в рамках одной пластины, требующее стандартизации [17].

Данные пластинки соответствуют требованиям ГФУ, но, очевидно, не пригодны для фармакопейного анализа. Поэтому в дополнение 1 г ГФУ был введен дополнительный тест на однородность значений R_f в рамках одной пластинки [18].

Аналитическое обеспечение технологических исследований

Высвобождение in vitro из мазей и суппозиторий. Одним из важных вопросов аналитического обеспечения технологических исследований является исследование высвобождения из ЛС in vitro. Данные исследования особенно важны для суспензионных мазей и суппозиторий. На большом экспериментальном материале была обоснована и экспериментально подтверждена модель высвобождения из мазей и суппозиторий, учитывающая время (t) высвобождения и толщину (L) изучаемого слоя [19]:

$$G = 100 \cdot \{\exp(-k_1 L)\} \cdot \{1 - \exp(-k_2 t)\}. \quad (10)$$

Было установлено, что при исследованиях in vitro толщина слоя препарата должна быть

не более 5 мм. В последующем исследования показали, что существует некоторое критическое значение суспендированных частиц, ниже которого дальнейшее измельчение уже не приводит к росту высвобождения. Оно было одинаковым (60—90 мкм) для разных типов основ и суспендируемых веществ [20]; это свидетельствует о его общем значении, что необходимо учитывать при разработке суспензионных мазей и суппозиториях.

Контроль остаточных растворителей в субстанциях. Одним из важных аспектов аналитического обеспечения технологических исследований является контроль качества исходных субстанций, которые в Украину, в основном, импортируются, и, в частности, анализ содержания летучих растворителей. Поэтому в Украине еще в 1996 году была разработана и введена в действие общая статья Государственной фармакопеи Украины (ГФУ) "Летучие органические примеси" [21], которая впервые в мире контролировала 25 органических растворителей. С последующим усовершенствованием [22] и гармонизацией с появившейся в 2002 году общей статьей Европейской фармакопеи она была введена в текущие издания ГФУ [23] и позволила существенно повысить качество субстанций (например, выявить четыреххлористый углерод во фреонах [24]).

Контроль и валидация технологического процесса. Выяснение причин появления механических включений — одна из важных проблем производства парентеральных лекарственных средств и его валидации. Было показано [25], что для водорастворимых гидрохлоридов гидрофобных органических оснований в процессе термической стерилизации в некоторых случаях реализуется новый механизм выщелачивания стекла в кислых средах с образованием механических включений кремниевой кислоты. При осуществлении контроля и валидации производства лиофилизированных парентеральных ЛС необходимо определить содержание воды, поскольку эти вещества обычно очень гигроскопичны и набирают влагу при вскрытии флаконов. Поэтому был разработан газохроматографический способ анализа воды в закупоренных флаконах лиофилизированного порошка винкристина для инъекций, который позволяет избежать эти затруднения [26].

Стандартизация и валидация методик контроля качества ЛС

Это — очень важная проблема для промышленных предприятий в связи с переходом их

на требования GMP. Он также неразрывно связан с созданием национальной системы стандартных образцов, национальной системы профессионального тестирования лабораторий контроля качества ЛС и разработкой ГФУ. Основные принципы валидации методик контроля качества ЛС описаны в общей статье ГФУ [27], которая гармонизована с соответствующим Руководством Европейской фармакопеи. Однако в ГФУ описаны лишь общие принципы, а необходимые критерии пригодности отсутствуют. Поэтому значительное внимание в последнее время уделяется разработке критериев линейности, точности и правильности методик, которые бы учитывали специфику ЛС [28, 29].

Основным подходом при решении данных вопросов является систематическое применение принципа незначимости: доверительный интервал Δ_2 — незначим по сравнению с доверительным интервалом Δ_1 на уровне 95 %, если выполняется соотношение [28]:

$$\Delta_2 \leq 0.32 \cdot \Delta_1. \quad (11)$$

Другой важный принцип — использование нормализованных координат [6, 8], что позволяет стандартизовать валидацию методик контроля качества ЛС. Третий — введение понятий "доказывающего" и "подтверждающего" подходов при контроле качества ЛС [28], а также понятия практической незначимости систематической погрешности, которая может быть значимой статистически, но незначимой практически для решения поставленной задачи [8]. Четвертый — при проведении валидации методик анализа ЛС обязателен прогноз неопределенности методики, поскольку сам по себе эксперимент не может дать ответ на пригодность методики в других лабораториях. При этом прогноз неопределенности пробоподготовки должен соответствовать фармакопейным требованиям к погрешности аналитической посуды и приборов [9, 27—29]. Необходимые рекомендации по критериям введены в ГФУ [27].

Применение разработанного подхода позволяет увязать требования (которые различаются для субстанций и готовых ЛС) к точности методики количественного определения с допусками содержания анализируемого компонента по спецификации [28, 29], а также обосновать критерии приемлемости метрологических характеристик линейной зависимости, точности и правильности методик [29]. Данный подход оказался удобным и при проверке пригодности методик контроля микробиологической чистоты ЛС [30].

В фармацевтическом анализе обычным является параллельное количественное определение большого числа образцов (например, в тестах "растворение" — до 12 образцов, "однородность содержания" — до 30). Если такое определение проводить по той же схеме, что и для одного образца (по 5—6 параллельных для образца и стандарта), то хроматографический анализ может длиться несколько суток. За это время могут существенно измениться характеристики колонки и разложиться образцы, что делает анализ практически невозможным. Поэтому важно разработать метрологически обоснованные схемы уменьшения количества параллельных определений. Такие схемы, основанные на соотношении (11), были разработаны и позволяют в несколько раз сократить объем эксперимента [31, 32].

Создание национальной системы стандартных образцов ЛС

Стандартные образцы (СО) ЛС — основа фармацевтического анализа. Без них, в частности, невозможно функционирование ГФУ. Проблема является очень острой для Украины, поскольку к моменту обретения независимости она не располагала собственной системой СО ЛС. Другой особенностью является отсутствие в Украине достаточного количества аккредитованных лабораторий контроля качества ЛС, что не позволяет применить для аттестации СО межлабораторный эксперимент, как это делается в других фармакопеях. Кроме того, исследования показали [32], что результаты таких экспериментов могут быть достаточно спорными. Поэтому был разработан подход к аттестации СО, который основывается на принципе незначимости (11) и учитывает особенности ЛС. Данный подход позволяет решить все основные теоретические и практические вопросы аттестации СО — требования к неопределенности приписного значения, однородности СО, стабильности и т.д. [33—35]. На основании его были разработаны и введены в практику более 200 фармакопейных СО.

Другой важной проблемой была разработка системы рабочих СО образцов предприятий, которая вообще отсутствовала в бывшем СССР. Такая система была создана с использованием подходов, разработанных при аттестации фармакопейных СО.

Таким образом, сегодня можно утверждать, что национальная система СО в Украине, в основном, создана.

Создание национальной системы профессионального тестирования лабораторий контроля качества ЛС

Создание такой системы является обязательным условием функционирования системы государственного контроля качества ЛС. Основная задача программ профессионального тестирования (ППТ) лабораторий в данном случае — это не аттестация на проведение аналитических работ вообще, а именно на предмет контроля качества ЛС в системе государственной инспекции по контролю за качеством ЛС, а он имеет свои особенности. В частности, методика анализа здесь не выбирается лабораторией, а должна строго соответствовать аналитической нормативной документации (АНД). Точность анализа задается допусками содержания по АНД и должна быть такой, чтобы не сказываться на выводах о качестве продукции в разных лабораториях. Поэтому требования к результатам участников ППТ определяются именно этими факторами. Еще одним важным аспектом является то, что в качестве тестовых образцов (ТО) целесообразно использовать промышленные образцы ЛС, поскольку именно по результатам анализа и аттестуются лаборатории [37]. Это приводит к значительным трудностям, связанным с принципиальной неоднородностью (по содержанию) таких образцов для дозированных ЛС.

При решении указанных выше задач опирались на опыт, полученный при аттестации СО, поскольку возникающие проблемы во многом сходны. Основным подходом здесь также является широкое использование принципа незначимости (11) [38]. Были сформулированы также требования к концентрации анализируемого компонента в твердых дозированных ЛС, выше которой эффекты неоднородности значимо не влияют на оценку результатов участников ППТ. Таким образом, впервые в качестве ТО были аттестованы и успешно использованы при проведении ППТ промышленные таблетки кальция глюконата [39].

К настоящему времени проведено уже четыре раунда ППТ, в которых принимали участие около 60 разных лабораторий, в том числе, более 10 зарубежных. Успех 3 и 4-го раундов позволяет говорить о создании национальной системы профессионального тестирования лабораторий контроля качества ЛС.

Оценка воспроизводимости различных методов в разных лабораториях

Данный вопрос неразрывно связан с ППТ,

поскольку опирается на результаты, полученные при их выполнении. На основе 3 и 4-го раундов ППТ был проведен метрологический анализ погрешностей с выделением различных факторов влияния для спектрофотометрического анализа [40], жидкостной хроматографии [41] и рефрактометрии [42]. Было установлено, что основной вклад в общую неопределенность результатов вносят не характеристики оборудования, а человеческий фактор, в частности, неопределенность пробоподготовки [40, 41].

Такие исследования проводились впервые и являются очень важными для оценки возможностей (по точности) всей государственной системы контроля качества ЛС в Украине, а также для принятия корректирующих действий с целью улучшения работы лабораторий контроля качества ЛС. Было показано, что точность выполнения методик ВЭЖХ в Украине, в целом, отвечает европейским нормам [41], но спектрофотометрический анализ требует существенного улучшения [40]. ППТ позволяют также оценить корректность допусков содержания в действующих АНД [40, 42] и уровень технологии производства ЛС, используемых в качестве ТО [43].

Контроль фальсифицированных ЛС

Одним из важных направлений фармацевтического анализа в Украине в последние годы является контроль фальсифицированных ЛС. Оно имеет два поднаправления — это разработка специфических методик анализа, позволяющих выявить фальсифицированные ЛС, и создание государственной системы мониторинга фальсифицированных ЛС. В качестве примера первого поднаправления можно привести борьбу с фальсификацией растительных масел. Были предложены два подхода с использованием жидкостной (ВЭЖХ) и газовой хроматографии (ГХ). В случае ВЭЖХ идентификация проводится по наличию конкретных изомерных триглицеридов [44], а в случае ГХ облепихового масла — по соотношению содержания конкретных жирных кислот, что позволило обнаружить значительное количество фальсификатов [45].

Формирование государственной системы мониторинга за фальсифицированными ЛС происходит в рамках создания ППТ. В качестве примера можно привести одновременный отбор и анализ во всех регионах Украины большого количества серий таблеток котримоксазола, что позволило оценить долю фальсификатов на рынке [46].

Развитие Государственной фармакопеи Украины

Государственная фармакопея Украины (ГФУ) — это основной нормативный документ фармацевтического анализа в Украине. Поэтому ее разработке уделялось первостепенное внимание. Согласно разработанной концепции [47], ГФУ гармонизована с Европейской фармакопеей (ЕФ). Каждая ее статья состоит из двух частей — европейской (перевод соответствующей статьи ЕФ) и национальной, которая учитывает особенности украинского рынка ЛС. Данная концепция, в целом, согласуется с концепцией фармакопеи Великобритании. Необходимость учета особенностей Украины привела к разработке чисто национальных статей ГФУ. Среди них можно отметить общие статьи: "Контроль летучих органических растворителей" [21—23] (в которой впервые, на то время, был введен обязательный контроль 25 органических растворителей в субстанциях и готовых ЛС), "Титрование в неводных растворителях" [47], "Субстанции" [47] (первая, на то время, общая статья среди мировых фармакопей, регламентирующая качество субстанций), "Статистическая обработка результатов химического эксперимента" (в которой впервые в фармакопеях статистическая обработка ЛС рассматривается в формализме функции нескольких случайных переменных) [48], а также многочисленные дополнения в национальных частях статей ГФУ.

Для обеспечения функционирования ГФУ была разработана Национальная система фармакопейных стандартных образцов.

Поскольку значительные различия в идеологии контроля качества растительных препаратов в Украине и Европейской фармакопее имеются, в последнее время большое внимание уделяется изучению состава отечественного растительного сырья [49].

Проведенные исследования позволили разработать и выпустить ГФУ и Дополнение 1 к ГФУ [47, 48], а также русский вариант ГФУ. Сегодня ГФУ, являясь единственной Национальной фармакопеей в странах СНГ, способствует переводу отечественных ЛС на европейские стандарты качества.

РЕЗЮМЕ. Розглянуті питання сучасного розвитку фармацевтичного аналізу в Україні. Виділено і обговорено основні його напрямки.

SUMMARY. Problems of pharmaceutical analysis development in Ukraine are considered, and it's general lines are discussed.

1. Блажесевський М.С. // Наукові основи розробки лікарських препаратів: матеріали наук. сесії Відділення хімії НАН України. -Харків: Основа, 1998. -С. 352—358.
2. Методики и рекомендации проверки качества предстерилизационной очистки изделий при помощи ТС "ТЕМОТЕСТ-М". Основные нормативные документы по вопросам дезинфекции и стерилизации в лечебно-профилактических учреждениях. -Харьков: Светоч, 1998.
3. Болотов В.В., Зареченский М.А., Ткаченко В.Г. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2003. -1, вип. 3-4. -С. 73—76.
4. Болотов В.В., Зареченский М.А., Клименко Л.Ю., Мороз В.П. // Вісн. фармації. -2005. -№ 1(41). -С. 19—22.
5. Васюк С.О. // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки і практики: 36. наук. статей. -Запоріжжя: вид-во ЗДМУ, 2003. -Вип. X. -С. 13—14.
6. Гризодуб А.И., Левин М.Г., Георгиевский В.П. // Журн. аналит. химии. -1984. -39, № 11. -С. 1987—1990.
7. Кац М.Д., Розкин М.Я. // Завод. лаборатория. -1972. -38, № 6. -С. 688—690.
8. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Денисенко Н.Н., Подпрудников Ю.В. // Фармаком. -2004. -№ 3. -С. 3—17.
9. Гризодуб А.И., Асмолова Н.Н., Левин М.Г., Георгиевский В.П. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 8. -С. 1391—1396.
10. Державна Фармакопея України. 1 вид. 2.2.25. Абсорбційна спектрофотометрія в ультрафіолетовій і видимій областях. -Харків: Ріпер, 2001. -С. 36—41. -Доп. 1. -Харків: Ріпер, 2004. -С. 1.
11. Гризодуб А.И., Подпрудников Ю.В., Федюкина Н.В., Георгиевский В.П. // Журн. аналит. химии. -1993. -48, № 4. -С. 599—609.
12. Levin M.G., Grizodoub A.I., Asmolova N.N. et al. // Chromatographia. -1993. -37, № 9—10. -P. 517—524.
13. Levin M., Grizodoub A., Leontiev D., Gergievsky V. // Ibid. -1995. -40, № 5—6. -P. 321—328.
14. Куликов А.Ю., Логинова Л.П., Самохина Л.В. // Фармаком. -2004. -№ 1. -С. 22—52.
15. Логинова Л.П., Самохина Л.В., Куликов А.Ю. // Вестн. Харьков. нац. ун-та. Сер. хим. -2002. -Вип. 9 (32), № 573. -С. 107—114.
16. Kulikov A.U., Loginova L.P., Samokhina L.V. // Chromatographia. -2003. -57. -P. 463—469.
17. Зволінська Н.М., Герасимчук Т.В., Макаренко О.Г. та ін. // Фарм. журн. -2002. -№ 2. -С. 72—84.
18. Державна Фармакопея України. 1 вид. 2.2.27. Тонкошарова хроматографія. -Харків: Ріпер, 2001. -С. 41—44. -Доп. 1. -Харків: Ріпер, 2004. -С. 1.
19. Гризодуб А.И., Козлова Н.Г., Драник Л.И. и др. // Фармаком. -1994. -№ 12. -С. 4—20.
20. Романова Я.Ю. // Там же. -2004. -№ 3. -С. 48—52.
21. Гризодуб А.И. // Там же. -1996. -№ 3. -С. 3—11.
22. Гризодуб А.И., Зинченко А.А., Левин М.Г., Георгиевский В.П. // Фармаком. -1998. -№ 5. -С. 17—22.
23. Державна Фармакопея України. 1 вид. Залишкові кількості органічних розчинників. -Харків: Ріпер, 2001. -С. 306—310. -Доп. 1. -Харків: Ріпер, 2004. -С. 215—226.
24. Зинченко А.А., Гризодуб А.И. // Вісн. фармації. -2001. -№ 3 (27). -С. 85.
25. Гризодуб О.І., Левін М.Г., Асмолова Н.Н. та ін. // Там же. -1994. -№ 1—2. -С. 61—64.
26. Зинченко А.А., Котова Э.Э., Чибилев Т.Х. // Фармаком. -2004. -№ 1. -С. 66—71.
27. Державна Фармакопея України. 1 вид. Валідація аналітичних методик і випробувань. -Харків: Ріпер, 2001. -С. 58—67. -Доп. 1. -Харків: Ріпер, 2004. -С. 2—4.
28. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Левин М.Г. // Фізіологічно активні речовини. -2001. -№ 1 (31). -С. 32—44.
29. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Денисенко Н.Н., Подпрудников Ю.В. // Фармаком. -2004. -№ 3. -С. 3—17.
30. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Доценко Т.Н., Денисенко Н.В. // Там же. -2002. -№ 4. -С. 6—14.
31. Жемерова Е.Г., Дунай Е.В., Шермухамедова О.Г. и др. // Там же. -2004. -№ 2. -С. 9—19.
32. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Левин М.Г. и др. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2004. -2, вип. 1(5). -С. 24—34.
33. Гризодуб А.И., Зволінська Н.Н., Архіпова Н.Н. и др. // Фармаком. -2004. -№ 2. -С. 20—34.
34. Гризодуб А.И., Левин М.Г., Леонтьев Д.А. и др. // Там же. -1999. -№ 2. -С. 46—51.
35. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Левин М.Г., Доценко Т.Н. // Фізіологічно активні речовини. -2000. -№ 2 (30). -С. 38—44.
36. Леонтьев Д.А., Гризодуб А.И., Левин М.Г., Доценко Т.Н. // Фармаком. -2002. -№ 3. -С. 104—116.
37. Сур С.В., Архіпова Н.М., Зволінська Н.М. // Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки і практики: 36. наук. статей ЗДМУ, 2003. -Вип. X. -С. 102—105.
38. Зволінська Н.М., Архіпова Н.М., Леонтьев Д.А., Гризодуб О.І. // Фарм. журн. -2003. -№ 6. -С. 7—21.
39. Гризодуб А.И., Архіпова Н.Н., Кожушко Г.И. и др. // Фармаком. -2003. -№ 3. -С. 5—19.
40. Гризодуб А.И., Зволінська Н.Н., Архіпова Н.Н. и др. // Там же. -2004. -№ 2. -С. 20—34.
41. Леонтьев Д.А., Гризодуб А.И., Архіпова Н.Н. и др. // Там же. -2003. -№ 4. -С. 4—12.
42. Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Архіпова Н.Н. и др. // Там же. -2005. -№ 1. -С. 28—38.
43. Гризодуб А.И., Архіпова Н.Н., Зволінська Н.Н., Леонтьев Д.А. // Фармаком. -2003. -№ 2. -С. 3—10.
44. Леонтьев Д.А., Гризодуб А.И., Зинченко А.А. // Актуальні питання фарм. і мед. науки і практики: 36. наук. статей. -Запоріжжя: Вид-во ЗДМУ, 2003. -Вип. X. -С. 68—70.
45. Зинченко А.А., Бузов В.Н. // Фармаком. -2003. -№ 4. -С. 20—26.
46. Сур С.В., Зволінська Н.Н., Пилипенко И.В., Чикалова С.О. // Провизор. -2005. -№ 7. -С. 25—27.
47. Державна Фармакопея України. 1 вид. -Харків: Ріпер, 2001.
48. Державна Фармакопея України. 1 вид. -Доп. 1. -Харків: Ріпер, 2004.
49. Котов А.Г., Котова Э.Э., Тихоненко Т.М., Воловик В.Г. // Фармаком. -2005. -№ 1. -С. 47—61.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЛЮМИНОЛА В СПЕЦИФИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ

Предложены методики определения нитрита в водах, органических загрязнителей в воздухе и примесей кислорода в газах с использованием соответственно хемилюминесцентных реакций люминола с продуктами фотолитического разложения нитрита, с продуктами самопроизвольного разложения пероксидисульфата и 3-оксифталового гидразида с кислородом в сильнощелочной среде.

Люминол является важнейшим хемилюминесцентным реагентом. На основе реакций с его участием определяют малые количества многих металлов, неметаллов и органических соединений [1–3]. Определяемое вещество при этом либо непосредственно окисляет люминол в водных растворах при pH 7–14, вызывая его хемилюминесценцию, либо оказывает влияние на скорость и выход света в индикаторной реакции люминола с H_2O_2 или другими окислителями.

Изучение хемилюминесцентных реакций с участием люминола продолжается и в настоящее время. Оно связано с установлением довольно сложного их механизма, созданием новых методик проведения анализа и улучшением основных характеристик известных методик, особенно их чувствительности и селективности при определении неметаллов и органических соединений. Продолжаются разработки методик, в которых хемилюминесцентное детектирование сочетается с предварительным выделением определяемого вещества или селективным генерированием его аналитической формы [2]. С другой стороны, изучается возможность анализа разных объектов с помощью предельно простых одностадийных методик, в которых их необходимые характеристики обеспечиваются подбором нетрадиционных окислителей, катализаторов и ингибиторов для используемой индикаторной реакции, применением фотохимических, электрохимических и звукохимических процессов, а также специфических реакционных сред, заменой люминола на другой замещенный фталевый гидразид [3].

Нами обнаружен ряд таких реакций, протекающих в специфических режимах, в том числе окисление люминола продуктами фотохимического восстановления нитрата [4] и самопроизвольного разложения пероксидисульфата [5], окисление в сильнощелочной среде аналога люминола — 3-оксифталового гидразида [6]. Целью настоящего исследования была разработка методик фотохемилюминесцентного определения нитри-

та в воде, органических антиоксидантов в воздухе и кислорода в газах на основе полученных ранее данных [4–6] по кинетике и механизму соответствующих реакций. В тех же статьях описаны применяемые реактивы, хемилюминесцентный фотометр и приборы для измерений спектров поглощения и величины pH растворов.

Определение нитрита. В разработанной нами методике определения нитрата [4] анализируемый раствор после облучения ртутной лампой при pH 5 вручную смешивали с щелочным раствором люминола. Эта же методика реализована другими авторами [7] в проточно-инжекционном режиме. В обоих случаях предел обнаружения нитрата составил $5 \cdot 10^{-8}$ М. На основе полученных данных по кинетике реакции нами сделан вывод о том, что люминол окисляется пероксинитритом ($HOONO$) — промежуточным соединением, которое образуется при фотовосстановлении нитрата до нитрита, с временем жизни ~ 30 с.

Фотохемилюминесцентную реакцию нитрита с люминолом изучали методом непрерывной струи. Три раствора компонентов реакции (анализируемая проба, $2 \cdot 10^{-5}$ М люминол, 0,1 М NaOH) подавались на смешивание многоканальным перистальтическим насосом РР 2-15 с помощью тефлоновых трубок диаметром 0,7 мм со скоростью 2 мл/мин. Перед смешиванием анализируемая проба проходила через кварцевый микрореактор размерами $8 \times 2 \times 15$ мм, закрепленный в вертикальном положении на расстоянии 20 см от ртутной лампы СВД-120А, установленной в осветителе ОИ-18 вместе с отражателем и фокусирующей линзой. Разборная смесительная кювета изготовлена в виде тефлоновой трубки высотой 15 и внутренним диаметром 5 мм со стеклянным дном и тефлоновой крышкой. Растворы поступали через тангенциальные отверстия диаметром 0,3 мм в нижней части кюветы и удалялись через отверстие в крышке.

Опыты показали, что в условиях определения нитрата [4] при добавлении к облучаемой пробе воды некоторых органических соединений интен-

сивность хемилюминесценции, вызванной нитратом, сильно снижается, а вызванной нитритом — сильно возрастает. Максимальное дифференцирующее действие наблюдается для уротропина. Оптимальное значение pH облучаемого раствора составляет ~5 при концентрации уротропина $1 \cdot 10^{-3}$ М. При pH 5, как и при определении нитрата [4], интенсивность хемилюминесценции снижается (таблица).

Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации уротропина и величины pH облучаемого раствора

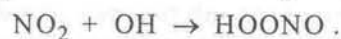
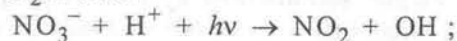
pH	$C_{ур} \cdot 10^4$	$I \cdot 10^{-7}$, квант/с *		
		I	II	III
4.2	10	9.2	15.0	395
4.6	10	9.0	13.5	418
5.0	10	8.6	12.0	440
5.4	10	7.5	10.8	360
5.8	10	4.2	7.0	220
6.3	10	3.2	4.4	120
5.0	2	6.0	10.6	125
5.0	5	6.8	11.5	332
5.0	20	15.5	19.2	400
5.0	30	15.0	27.0	365

* I — в присутствии одного уротропина, II — при до-
бавлении $5 \cdot 10^{-7}$ М KNO_3 , III — $5 \cdot 10^{-7}$ М $NaNO_2$.

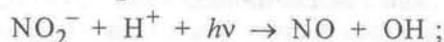
Опытами с использованием светофильтров, которые помещали между ртутной лампой и микро-реактором, установлено, что активной частью выделяемого лампой излучения является, как и при определении нитрата [4], коротковолновой ультрафиолет с $\lambda \leq 230$ нм. В этой части спектра поглощают свет все компоненты фотохимической реакции, что сопровождается их частичным разложением. Нитрат восстанавливается до нитрита, а нитрит окисляется до нитрата. Разложение уротропина обнаружено при измерении спектров поглощения его растворов, облученных в течение 5—10 мин. В отдельных опытах увеличивали длину и диаметр трубки, соединяющей микрореактор со смесительной камерой и по результатам измерений интенсивности хемилюминесценции рассчитывали время жизни окислителя, реагирующего с люминолом, которое составило 20 ± 5 с.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при фотохимическом разложении нитрита

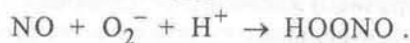
окислителем люминола также является пероксинитрит, однако он образуется иным путем, чем при фотовосстановлении нитрата. Согласно существующим представлениям о механизме этих фотохимических реакций [8], в случае нитрата образование пероксинитрита может происходить в результате рекомбинации свободных радикалов NO_2 и OH :



При фотовозбуждении нитрита в первичных реакциях образуются свободные радикалы NO , OH и NO_2 :



В то же время известно [9], что при фотохимическом окислении растворенным кислородом таких соединений, как уротропин, одним из продуктов первичных реакций являются ион-радикалы O_2^- . Эти частицы легко восстанавливают диоксид азота до нитрита и при фотовосстановлении нитрата должны препятствовать образованию пероксинитрита. А при фотоокислении нитрита выход пероксинитрита должен возрастать за счет известной реакции ион-радикалов O_2^- с оксидом азота [8]:



Разработана следующая методика определения нитрита в питьевой воде. К пробе воды добавляли растворы 0.1 М уротропина до концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М и ~1 М HCl для подкисления до $pH 5.0 \pm 0.1$. На установке, описанной выше, измеряли интенсивность фотохемилюминесценции (I) и по градуировочному графику рассчитывали молярную концентрацию нитрита (C). Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$I(\text{квант/с}) = (8.6 \pm 0.4) \cdot 10^7 + (8.8 \pm 0.2) \cdot 10^{15} C.$$

Предел обнаружения нитрита составляет $2 \cdot 10^{-9}$ М, верхняя граница определяемых концентраций — $1 \cdot 10^{-6}$ М. Не мешают определению ионы Al , Zn , K , Na , Ca , Mg , хлориды, сульфаты и бикарбонаты на уровне предельно допустимых концентраций для питьевой воды, а также нитраты при 10-кратном молярном избытке по отношению к нитритам. Мешают примеси Fe , Cu , Co , Ni , Mn . Предварительные опыты показали, что мешающее влияние этих металлов можно устранить пропусканием пробы анализируемой воды через микроколону с катионитом [7], а нитраты при слишком высоких концентрациях — уда-

лить с помощью микроколони с активированным углем.

Предлагаемая методика по чувствительности сопоставима с известными методиками хемилюминесцентного определения нитритов. В одной из них [10], с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-8}$ М, к подкисленной пробе воды добавляют иодид, образовавшийся иод выдувают инертным газом и определяют в потоке газа, который проходит через щелочной раствор люминола. Методика проточно-инжекционного определения нитрита [11] основана на переводе его в пероксинитрит в реакции с H_2O_2 в кислой среде и регистрировании хемилюминесценции после добавления щелочного раствора люминола. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-9}$ М. Достоинством предлагаемой методики может быть ее применение в совместном определении нитрата и нитрита с помощью одной и той же установки.

Определение антиоксидантов. Изучение механизма известной реакции люминола с пероксидисульфатом показало, что при низких концентрациях компонентов она осуществляется с высоким выходом света в характерном кинетическом режиме. Люминол окисляется в этих условиях почти исключительно озонидом, который образуется при взаимодействии с гидроксильными ионами и растворенным кислородом первичного продукта самопроизвольного разложения пероксидисульфата — ион-радикалов SO_4^- . Возникающую при этом хемилюминесценцию гасят многие органические соединения, известные в качестве акцепторов свободных радикалов. Предел обнаружения изменяется от 10^{-5} до 10^{-10} М, причем заметный эффект проявляют даже такие малоактивные соединения, как алифатические спирты и кетоны. На основе изученной реакции была разработана методика определения антиоксидантов в белково-углеводных концентратах [5], а также описанная ниже методика контроля загрязнения воздуха.

В стеклянный бюкс высотой 45 и диаметром 30 мм помещали 5 мл смеси растворов, содержащей $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $2 \cdot 10^{-7}$ М люминол, $2 \cdot 10^{-5}$ М ЭДТА и $1 \cdot 10^{-2}$ М NaOH и пригодной для использования в течение рабочего дня. В выбранном месте контроля качества воздуха бюкс кратковременно открывали, в лаборатории интенсивно перемешивали содержимое, термостатировали при 25°C и измеряли интенсивность хемилюминесценции (I_0). К тому же раствору добавляли 0.03 мл 1 М водного раствора этанола и после осторожного перемешивания снова измеряли

интенсивность хемилюминесценции (I). Рассчитывали величину (I_0/I), которая, как показали результаты испытаний, для относительно чистого воздуха составляет ~ 10 , а для загрязненного воздуха некоторых жилых и производственных помещений понижается до ~ 2 .

Обнаруженные в воздухе антиоксиданты нами не идентифицированы. Впервые на существование подобных загрязнителей воздуха — очень сильных акцепторов свободных радикалов — обратили внимание при изучении хемилюминесцентных реакций некоторых углеводородов с кислородом в среде органических растворителей [12]. Антиоксидантами оказались стабильные свободные радикалы, образующиеся при разложении полимерных материалов.

Определение кислорода. Авторами работы [13] разработана методика определения малых количеств кислорода в связи с изучением процессов фотосинтеза. Кислород выдувается из воды аргонном и поступает на хемилюминесцентный датчик, в котором газ проходит над поверхностью смеси растворов люминола и *K-трет*-бутоксид в диметилсульфоксиде. Недостатком этой чувствительной методики с пределом обнаружения $\sim 10^{-11}$ М является необходимость предохранять датчик от контакта с воздухом и удалять следы влаги из реактивов и газа-носителя. Нами разработана методика хемилюминесцентного определения кислорода в газах на основе изученной ранее его реакции с 3-оксифталевым гидразидом в сильнощелочной среде [6]. Люминол в этих условиях также окисляется, но с очень низким выходом света.

Как показали результаты изучения кинетики реакции [6], при постоянной концентрации КОН ее скорость пропорциональна концентрациям гидразида и кислорода, а при постоянных концентрациях последних и увеличении концентрации КОН от 4 до 12 М возрастает приблизительно на три порядка. Для определения кислорода выбраны такие концентрации КОН (7 М) и гидразида ($1 \cdot 10^{-3}$ М), при которых гидразид еще заметно не расходуется даже при контакте индикаторного раствора с воздухом в течение нескольких часов, а интенсивность возникающей хемилюминесценции еще можно надежно измерить даже при предельно низких концентрациях кислорода в исследуемом газе.

Индикаторный раствор (3 мл) помещали в стеклянную кювету конической формы диаметром у основания 30 мм и высотой 40 мм с пришлифованной тефлоновой пробкой диаметром

10 мм с двумя отверстиями для ввода и вывода газа через стальные трубки диаметром 0.5 мм. Для увеличения чувствительности хемилюминесцентного фотометра до величины $1 \cdot 10^{-3}$ квант/с-деление боковые стенки кюветы покрывали серебром. Для дозирования кислорода применяли баллоны с азотом, содержащие 0.65 и $3.2 \cdot 10^{-3} \% O_2$, и баллон с аргоном, содержащий $4.0 \cdot 10^{-4} \% O_2$. Анализ газов проводили стандартным фотометрическим методом по окислению кислородом $Cu(I)$. Кроме того, использовали аргон, очищенный от кислорода до его содержания $< 1 \cdot 10^{-6} \%$ с помощью известной "медной колонки" [14]. Газы подавались в кювету хемилюминесцентного фотометра со скоростью от 20 до 200 мл/мин. При создании газовых смесей с содержанием кислорода, отличающимся от приведенных выше значений, скорость потоков двух выбранных газов тщательно регулировали с использованием микрорентилей и ротаметров.

Измеряли интенсивность хемилюминесценции, обусловленной растворенным кислородом воздуха (I_0). Потом в течение 5—10 мин пропускали через кювету исследуемый газ при энергичном перемешивании находящегося в ней индикаторного раствора и снова измеряли интенсивность хемилюминесценции (I). Концентрацию кислорода в газе рассчитывали по уравнению: $C = C_0 I / I_0$, где C_0 — концентрация кислорода в воздухе.

Предел обнаружения кислорода составляет $1 \cdot 10^{-6} \%$. При определении кислорода в газовых смесях в интервале концентраций от 21 до $3 \cdot 10^{-5} \%$ относительная погрешность не превышала $\pm 10 \%$ при относительном стандартном отклонении результатов измерений 0.02—0.05. Индикаторный раствор пригоден для применения в течение рабочего дня. Анализ газа можно осуществлять в труднодоступном месте — провести насыщение индикаторного раствора в кювете, а потом измерить интенсивность хемилюминесценции в лаборатории.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Запропоновано методики визначення нітриту в водах, органічних забруднювачів у повітрі та домішок кисню в газах з використанням хемилюмінесцентних реакцій люмінолу відповідно з продуктами самочинного розкладу пероксидисульфату і реакції 3-оксифталевого гідразиду з киснем в сильнолужному середовищі.

SUMMARY. The methodics are proposed for the determination of nitrite in water, organic pollutants in air, and the oxygen admixtures in gases using the luminol chemiluminescence reactions with the products of photodestruction of nitrite, with the products of spontaneous destruction of pyroxydisulphate and with the products of reaction of 3-oxophthalic hydrazide with oxygen in strongly alkaline medium, respectively.

1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Л.М. Хемилюминесцентный анализ. - Киев: Техніка, 1966.
2. Chemiluminescence in Analytical Chemistry / Ed. by A.M. Garcia-Campaña, W.R.G. Baeyens. - New York: Marcel Dekker, 2001.
3. Kalinichenko I.E. // Biological Luminescence / Ed. by B. Jeżowska-Trzebiatowska, B. Kochel, J. Siawinski, W. Strek. - Singapore: World Scientific, 1990. - P. 532—549.
4. Калиниченко И.Е., Куцевская Н.Ф., Пилипенко А.Т. // Журн. аналит. химии. -1987. -43, № 6. -С. 1051—1054.
5. Калиниченко И.Е., Шевченко И.Н. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 3. -С. 40—43.
6. Калиниченко И.Е., Баровский В.А. // Там же. -1979. -45, № 1. -С. 58—62.
7. Liu R., Liu D., Sun A., Liu G. // Talanta. -1995. -42, № 3. -P. 437—440.
8. Mack J., Bolton J.R. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -1999. -128. -P. 1—13.
9. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. -М.: Мир, 1968.
10. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 9. -С. 847—850.
11. Mikuška P., Večeřa Z., Zdráhal Z. // Anal. Chim. Acta. -1995. -316. -P. 261—268.
12. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Кинетика и катализ. -1993. -34, № 2. -С. 237—244.
13. Burr A., Mauzerall D. // Biochim. Biophys. Acta. -1968. -153, № 3. -P. 614—624.
14. Мюллер Г., Гнауек Г. Газы высокой чистоты. -М.: Мир, 1968.

Поступила 06.06.2005

М.Є. Блажесвський

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕНІЦИЛІНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРОКСИКИСЛОТНОГО ОКИСНЕННЯ

Опрацьовано методики непрямого полярографічного визначення ампіциліну та бензилпеніциліну в лікарських формах після їх попереднього перетворення за посередництвам аліфатичних дипероксикислот у відповідні сульфоксида. Результати аналізу добре узгоджуються з одержаними за методом йодометрії. Відносна помилка визначення не перевищує $\pm 3.1\%$.

Ампіцилін належить до напівсинтетичних стійких до гідролізу антибіотиків, широко застосовується в медичній практиці. Продукується у вигляді натрієвої солі, а також тригідрата — субстанцій, індивідуальних та комбінованих препаратів з оксациліном для перорального (пігулки, капсули) і парентерального застосування (ліофілізована маса натрієвих солей у герметично закоркованих флаконах) по 0.25 і 0.5 г для лікування пневмоній, бронхопневмоній, ангіні, перитоніту, холецистити, сепсису, абсцесу легень, кишкових інфекцій, післяопераційних інфекцій, викликаних чутливими до нього мікроорганізмами, та інфекцій сечових шляхів, спричинених ешеріхією, протеєм, ентерококами чи змішаною інфекцією тощо [1].

Для кількісного визначення препаратів пеніцилінового ряду рекомендований метод високо-ефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [2, 3], спектрофотометрії [4—7], потенціометричного титрування [8], пероксикислотометрії [9]; для визначення ампіциліну також успішно застосовують метод потенціометрії з використанням йоно-селективних електродів [10], різні варіанти вольтамперометрії та полярографії [11—14], кінетики [15, 16].

Серед аналітичних методів контролю якості пеніцилінів поряд з іншими сучасними фізико-хімічними методами дедалі ширше застосовується полярографічний метод аналізу, який дозволяє відносно легко встановити якісний і кількісний склад препаратів та наявність в них специфічних домішок, дослідити механізм реакцій окиснення та розкладання. Методики полярографічного визначення пеніцилінів переважно ґрунтуються на попередньому перетворенні їх в електрохімічно активні продукти гідролітичного розщеплення, оскільки пеніцилінове ядро електрохімічно неактивне [12]. Успішно застосовується для визначення пеніциліну в біологічних об'єктах метод катодної інверсійної вольтамперометрії [14].

Однак аналіз стійких до гідролізу препаратів вимагає надто багато часу. Так, наприклад, для гідролітичного розщеплення ампіциліну до поля-

рографічно активних продуктів у середовищі 1 М розчину хлористоводневої кислоти необхідно витратити біля 4 год.

На прикладі ампіциліну та бензилпеніциліну ми дослідили можливість визначення пеніцилінів методом осцилополярографії у вигляді електрохімічно активних похідних — відповідних S-оксидів, які одержують при взаємодії пеніцилінів з аліфатичними дипероксикислотами в попередній стадії аналізу.

Для досліджень використовували субстанції бензилпеніциліну — натрієву сіль (натрію(2S, 5R, 6R)-3,3-диметил-7-оксо-6-[(фенілацетил)аміно]-4-тіа-1-азабіцикло[3.2.0]гептан-2-карбоксилату), ампіциліну натрієву сіль (натрію ((2S, 5R, 6R)-6-[(2R)-2-аміно-2-фенілацетил]аміно-3,3-диметил-7-оксо-4-тіа-1-азабіцикло[3.2.0]гептан-2-карбоксилату) фармакопейної чистоти та їх лікарські форми: сухі стерильні порошки у флаконах — бензилпеніцилін-КМП, 1000 000 од. 0.25 г активної речовини, серії 1290801 і ампіцилін-КМП, 1.0 г активної речовини, серії 941001 виробництва ВАТ "Київмедпрепарат", Україна.

Як реагенти-окисники використовували 1,6-дипероксигексادیонову (дипероксиадипінову) ($\text{HO}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$, ДПАК) та 1,10-дипероксидексادیонову (дипероксисебацінову) ($\text{HO}_3\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$, ДПСК) кислоти, які одержували аналогічно, як в роботі [16]. Вміст основної речовини у продуктах за даними йодометричного титрування становив 96—99 %.

Виготовлення стандартних розчинів пеніцилінів здійснювали об'ємно-ваговим методом за точними наважками субстанцій препаратів, які відповідали вимогам нормативно-технічної документації, на бідистильованій воді.

Робочі розчини пеніцилінів готували із вихідних відповідним розбавленням. Усі розчини виготовляли безпосередньо перед дослідженнями. Для створення і підтримки необхідного значення рН використовували універсальні буферні суміші. Контроль рН середовища здійснювали електрометрич-

но за допомогою лабораторного йоніміра И-130 зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Полярोगрами знімали на полярोगрафі осцилографічному ПО, модель 03 ЦЛА (триелектродний електролізер) щодо каломельного насиченого хлоридом калію електроду (НКЕ) при 20 °С. Свідки, E_p^k , В: S-оксид бензилпеніциліну ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 0.1 М КСl, рН 3.9 (0.02 М $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HCl}$) -0.350 , -1.210 ; рН 8.15 (0.02 М $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl}$) -0.624 , -1.152 ; S-оксид ампіциліну ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 0.1 М КСl, рН 2.5 (НСl + 0.1КСl) -1.230 ; рН 8.0 (0.02 М $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl}$) -1.154 .

Нами встановлено, що в широких межах кислотності середовища (рН 4.5—7.5), де вказані пеніциліни зберігають гідролітичну стійкість, впродовж 1 хв (час спостереження) вищі аліфатичні дипероксикарбонів кислоти кількісно окиснюють пеніциліни у відповідні сульфокси. Вибір як окисника вищих аліфатичних дипероксикислот обумовлений можливістю одержання їх у чистому вигляді, задовільною розчинністю та достатньою гідролітичною тривкістю в умовах експерименту.

На фоні фосфатних буферних розчинів при рН 3.6—9.1 одержані S-оксиди ампіциліну та бензилпеніциліну утворюють характерні полярोगрафічні хвилі з потенціалами E_p^k від -1.23 до -1.17 В і від -1.21 до -1.15 В відповідно (НКЕ) (рис. 1). Розтягнутий характер хвиль та залежність значень потенціалу піків від концентрації деполаризатора вказує на необоротний характер електродного процесу відновлення на ртутному краплинному електроді. Висота хвиль S-оксиду бензилпеніциліну досягала свого максимального значення при рН 3.65, а S-оксиду ампіциліну — при рН 2.5 (в буферному розчині Бріттона—Робінсона) відповідно. Однак при рН 3.65 у випадку S-оксиду бензилпеніциліну на полярोगрамах, окрім хвилі відновлення власне сульфоксиду ($E_p^k = 1.206$ В, $I_p = 3.6$ мкА), додатково спостерігали характерні хвилі, які належали продуктам гідролізу бензилпеніциліну — бензилпеніцилоїнатній кислоті ($E_p^k = -0.875$ В,

$I_p = 0.25$ мкА) та пенільоальдегіду ($E_p^k = -0.380$ В, $I_p = 0.4$ мкА; $E_p^a = -0.310$ В, $I_p = 0.15$ мкА) [17]. Це свідчило про те, що вміст полярोगрафованого S-оксиду бензилпеніциліну не відповідав такому натрієвої солі бензилпеніциліну в досліджуваному розчині.

Виходячи із результатів дослідження, нами були обрані наступні умови виконання аналізу: для ампіциліну на фоні універсальної буферної суміші Бріттона—Робінсона з рН 2.5, для бензилпеніциліну — на фосфатному буферному розчині із рН 4—4.5. За таких умов спостерігалась прямо пропорційна залежність величини граничного струму від концентрації деполаризатора в інтервалі від $(1-2) \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} М. Як приклад, на рис. 2 наведений градувальний графік для полярोगрафічного визначення ампіциліну за викладеною вище методикою.

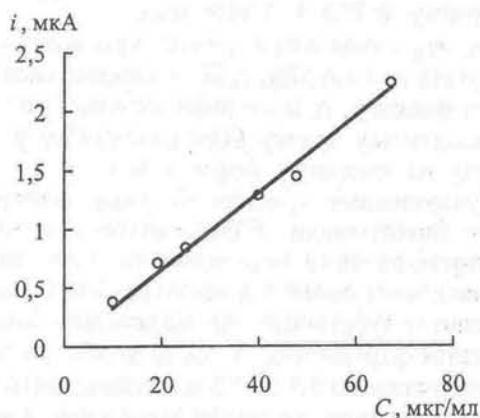


Рис. 2. Градувальний графік для полярोगрафічного визначення S-оксиду ампіциліну. рН 2.5 (0.1 М КСl + НСl).

Одержані результати дозволили опрацювати загальну уніфіковану методику непрямого полярोगрафічного визначення ампіциліну та бензилпеніциліну в лікарських формах у вигляді відповідних сульфоксидів.

Точну наважку лікарської форми, що містила 0.02—0.03 г досліджуваної речовини, розчиняли в бідистиляті у мірній колбі на 100 мл і доводили об'єм водою до позначки. Розчин використовували одразу після виготовлення. Відбирали 5 мл одержаного розчину в мірну колбу на 25 мл, додавали при перемішуванні 3 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М розчину дипероксисебацінової кислоти і залишали на 1 хв. Потім приливали 10 мл універсальної буферної суміші Бріттона—Робінсона з рН 2.5 (у випадку визначення бензилпеніциліну фосфатний буферний розчин з рН 4), об'єм доводили бідистилятом до позначки і ретельно перемішували. Розчин пе-

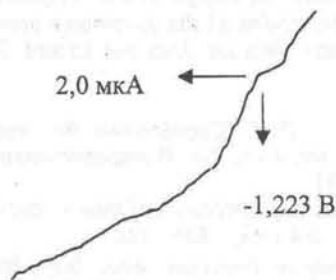


Рис. 1. Вольтамперограма процесу відновлення S-оксиду ампіциліну. $C_{\text{SOA}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, рН 2.5 (0.1 М КСl + НСl).

реносили в електролізер, продували азотом впродовж 10 хв і полярографували.

На одержаній полярограмі вимірювали висоту хвилі, яка відповідає потенціалу відновлення S-оксиду пеніциліну ($E_p = -1.2$ В).

Вміст препаратів у грамах (X) розраховували за допомогою відповідних градувальних графіків за формулою:

$$X = \frac{i_{\text{гр}} - a}{b} \cdot \frac{25 \cdot 100 \cdot \bar{m} \cdot \omega}{m_n \cdot 5 \cdot 10^6},$$

де a і b — коефіцієнти градувальних графіків, що відповідно дорівнюють для ампіциліну 0.076 і 0.0031 мкА·мл/мкг та бензилпеніциліну 0.750 і 0.0456 мкА·мл/мкг; m_n — наважка порошку препарату однієї серії, узятая для аналізу, г; $\bar{m}$ — середня маса вмістимого флакону, г; ω — вміст активної речовини у стандартному зразку (для ампіциліну у перерахунку на кислотну форму), м.ч.

Градувальні графіки будували наступним чином. Виготовляли об'ємно-ваговим способом стандартні розчини ампіциліну та бензилпеніциліну натрієвих солей з концентрацією 0.2 мг/мл, виходячи із субстанцій, що відповідали вимогам державної фармакопеї. У мірні колби місткістю 25 мл вносили від 0.5 до 7.5 мл відповідного стандартного розчину, додавали послідовно в кожену колбу від 0.5 до 7.5 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М розчину дипероксисебацінової кислоти, збовтували і залишали стояти 1—2 хв. Після цього у кожену колбу додавали по 15 мл буферного розчину, доводили об'єм бі-дистиллятом до позначки і ретельно перемішували. Одержані розчини почергово переносили в чарунку осцилополярографа, продували азотом впродовж 10 хв і знімали полярограми, починаючи від -0.35 В.

На основі обробки експериментальних даних методом найменших квадратів були виведені рівняння градувальних графіків: $i_{\text{гр}} = a + bc$, де $i_{\text{гр}}$ — висота піку, мкА; c — концентрація препарату, мкг/мл.

Результати кількісного визначення ампіциліну та бензилпеніциліну у лікарських формах наведені в таблиці.

Репрезентований метод дозволяє одержувати достовірні результати, які узгоджуються з результатами визначення досліджуваних пеніцилінів у лікарських формах за відомими методиками. Се-

Результати полярографічного визначення бензилпеніциліну натрієвої солі (г) та ампіциліну натрієвої солі в препаратах для ін'єкцій ($P=0.95$, $n=7$)

Бензилпеніцилін-КМП 0.25 г			Ампіцилін-КМП 1.0 г		
Взято	Знайдено	Метрологічні характеристики	Взято	Знайдено	Метрологічні характеристики
0.2451*	0.2418	$\bar{X}=0.2437$ (97.5 %)	0.9803*	0.9709	$\bar{X}=0.9753$ (97.4 %)
	0.2424	$S=\pm 8.1 \cdot 10^{-3}$		0.9998	$S=\pm 2.19 \cdot 10^{-2}$
	0.2548	$S_{\bar{X}}=\pm 3.1 \cdot 10^{-3}$		0.9501	$S_{\bar{X}}=\pm 8.3 \cdot 10^{-3}$
	0.2332	$\Delta\bar{X}=\pm 7.5 \cdot 10^{-3}$		0.9735	$\Delta\bar{X}=\pm 2.0 \cdot 10^{-3}$
	0.2493	$\epsilon=\pm 3.1 \%$		0.9901	$\epsilon=\pm 2.1 \%$
	0.2346	$\delta=-0.5 \%$		0.9976	$\delta=-0.5 \%$
	0.2501			0.9453	

* Точний вміст препарату встановлено йодометричним методом.

редня помилка не перевищує $\pm 3 \%$ (відн.). Запропоновані методики полярографічного визначення пеніцилінів з використанням пероксикислотного окиснення вигідно відрізняються від відомих за простотою і швидкістю виконання аналізу. Спосіб виконання визначення ампіциліну та бензилпеніциліну є загальним і може бути поширений на інші похідні 6-амінопеніциланової кислоти.

РЕЗЮМЕ. Разработаны методики косвенного полярографического определения ампициллина и бензилпенициллина в лекарственных формах после их предварительного превращения с помощью алифатических дипероксикислот в соответствующие сульфоксиды. Результаты анализа хорошо согласуются с полученными по методу йодометрии. Относительная ошибка определения не превышает 3.1 %.

SUMMARY. Methods for indirect polarographic determination of ampicilline and benzylpenicilline in medicinal forms after their previous transformation by aliphatic diperoxycids into the corresponding sulfoxides have been worked out. The obtained results of the analysis are well-correlated with the results of the iodometry method. The relative error determination does not exceed 3.1 %.

1. Федюкович Н.И. Справочник по лекарственным препаратам: в 2 ч. -М.: Интерпрессервис; Книжный Дом, 2002.
2. Державна Фармакопея України. -1-ше вид. -Харків: PIPEГ, 2001. -С. 329—334.
3. The European Pharmacopoeia, Supplements. -4-ed. Council of Europe. Strasbourg: EDQM, 2001.
4. British Pharmacopoeia. -London: The Pharmaceutical Press, 1993. -Vol. 2. -P. 793.

5. Singh K. // Indian J. Technol. -1993. -31, № 8. -Р. 613—614.
6. El-Shafie F.S., Gad-Kariem E.A., Al-Rashood K.A. et al. // Anal. Lett. -1996. -29, № 3. -Р. 381—393.
7. Красникова А.В., Иозел А.А. // Хим.-фарм. журн. -2003. -37, № 9. -С. 49—51.
8. British Pharmacopeia. London: The Pharmaceutical Press, 1993. -Vol. 1. -Р. 79—80.
9. Наукові основи розробки лікарських препаратів: мат-ли наук. сесії Відділення хімії НАН України. -Харків: Основа, 1998.
10. Rizk M.S., Issa Y.M., Shoukry A.F., Abdel-Aal M.M. // Anal. Lett. -1994. -27, № 6. -Р. 1055—1065.
11. Uslu Beng, Biryol Yuci // J. Pharm. Belg. -1998. -53, № 3. -Р. 262—270.
12. Маскиджьян С.П., Кравченко Л.П. Полярография лекарственных препаратов. -К.: Виш. шк., 1976.
13. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
14. Щукина Т.И., Патюшин В.Е., Штейнгардт Ю.Н., Букреева Е.Б. // Журн. аналит. химии. -1993. -48, № 2. -С. 366—369.
15. Al-Khamees H.A., El-Shafie F.S., Hagga M.E.M. et al. // Sci. pharm. -1995. -63, № 3. -Р. 191—206.
16. Блажеевський М.Є. // Фармац. журн. -2003. -№ 5. -С. 66—78.
17. Krejčí E. // Chem. Listy. -1955. -49, № 10. -S. 1508—1516.

Національний фармацевтичний університет, Харків

Надійшла 06.04.2005

УДК 543.064:543.544:543.51

М.В. Милюкин

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОГРАНИЧЕННО-ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Разработана методология исследования ограничено-летучих органических соединений природных и питьевых вод бассейна Днепра, которая включает получение основных концентратов методом твердофазной экстракции на пористых полимерных сорбентах из кислой среды и концентратов их фракций жидкостной экстракцией гексаном, циклогексаном и бензолом, идентификацию и определение этих соединений в полученных концентратах методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии в различных режимах. При использовании данной методологии идентифицировано более 60 классов ограничено-летучих органических соединений, обладающих нейтральными, слабокислыми и слабоосновными свойствами.

К немногим странам мира, где используют поверхностные воды в качестве источника питьевого водоснабжения, относятся страны СНГ. Действующие в Украине технологии подготовки питьевой воды предусматривают использование значительного количества хлора, что приводит к образованию токсичных хлорорганических и других соединений, которые характеризуются канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим, антихолинэстеразным и другими действиями. Воздействия на живые организмы может значительно усугубляться возможными синергическими эффектами за счет совместного химического и радионуклидного загрязнений. На сегодняшний день в стране сложилась ситуация, когда практически все поверхностные, а в отдельных регионах уже и подземные воды по уровню загрязненности не отвечают требованиям не только международных, но и внутренних стандартов, предъявляемых к источникам питьевого водоснабжения.

Самые совершенные в стране технологии водоподготовки включают стадии последовательного хлорирования и озонирования, приводящие к образованию хлорорганических и других соединений в результате окислительной обработки. Основную часть органических примесей природных вод составляют гуминовые и фульвокислоты (ГФК). Применение хлора при подготовке питьевой воды является небезопасным, поскольку из-за высокого содержания в поверхностной воде природных низкомолекулярных фенольных соединений — антоцианов, фенолкарбоновых кислот и других, а особенно высокомолекулярных полифенольных соединений сложной стохастической структуры — ГФК, креновых и апокреновых кислот, а также антропогенных загрязняющих веществ, например нефтепродуктов, содержащих бифенилы, алкилбензолы, алкилфенольные и другие соединения, — приводит к образованию многих летучих и ограничено-летучих хлорированных соединений, в том числе полихло-

© М.В. Милюкин, 2005

рированных бифенилов (ПХБ) и хлорфенолов, последние в дальнейшем превращаются в печально известные предоксины и диоксины.

Косвенные показатели состояния биоценоза в бассейне Днепра свидетельствуют, что природные воды содержат и другие токсичные соединения. Среди них вполне могут оказаться такие приоритетные загрязняющие вещества, как гербициды и хлорорганические пестициды (ХОП), смытые с полей, в том числе изомеры ГХЦГ, ДДТ и его аналоги и метаболиты, азот-, фосфор- и серосодержащие соединения.

Кроме того, широкое применение ПХБ в качестве охлаждающих сред больших трансформаторов и фталатов (эфиров фталевой кислоты) как пластификаторов полимерных материалов привело к распространению их в природе, в том числе и в водах. При использовании ПХБ возможно также загрязнение вод полихлорированными дибензофуранами (ПХДФ) и дибензо-*n*-диоксинами (ПХДД), которые в небольших количествах всегда содержатся в них. Существуют и другие источники загрязнения водного бассейна Днепра ПХДФ и ПХДД. Например, за счет трансграничного переноса воздушных масс и выпадения осадков над большой площадью поверхности воды водохранилищ. Однако система контроля за состоянием природных и питьевых вод, отвечающая требованиям мировых стандартов, в Украине в настоящее время, к сожалению, отсутствует. Поэтому создание более совершенной системы мониторинга окружающей среды вообще и природных и питьевых вод, в частности в бассейне Днепра, достаточно актуально.

Применение хлорирующих и окислительных агентов для подготовки питьевой воды из природной приводит к образованию хлорированных и окисленных летучих, ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений в низких концентрациях от мкг/л до мкг/л. Это зависит от различных факторов: общего содержания органических соединений в природной воде и присутствия среди них легкоокисляемой/легкохлорируемой части органических соединений типа окислительного агента, его дозы, температуры воды и др.

Основным направлением данного исследования является разработка научных основ методологии анализа и проведения контроля технологических вод и водных систем для решения общих и целевых задач идентификации и определения микропримесей органических соединений и практическое применение их для систематического контроля токсичных соединений в этих объектах.

Для изучения качественного и количественного состава микропримесей ограниченно-летучих органических соединений природных и питьевых вод, обладающих слабокислотными, нейтральными и слабоосновными свойствами, представлялось необходимым разработать методологию аналитического исследования этих соединений, применение которой позволило бы наиболее полно решать идентификационную задачу и задачу определения основных и/или наиболее токсичных соединений, содержащихся в них, методом хромато-масс-спектрометрии (газовой хроматографии — масс-спектрометрии (ГХ-МС)).

Цель данной работы — разработка методологии исследования ограниченно-летучих органических соединений природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации ГФК (60—80 % от общих органических соединений, массовая концентрация которых достигает от 15 до 30 мг/л), которая включает выделение, концентрирование, идентификацию и определение микроколичеств мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ, ХОП, изомерно-специфического состава ПХБ, ПХДФ, ПХДД, хлорфенолов, фталатов, карбоновых кислот в этих водах.

Методология исследования ограниченно-летучих органических соединений вод, в том числе мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ, ХОП, ПХБ, ПХДФ и ПХДД [1—15] включает следующие этапы работы: 1) правильный отбор, консервирование проб воды и удаление твердой фазы фильтрованием; 2) твердофазная экстракция сорбируемых органических соединений из вод (кислая среда, pH 1—2) с помощью пористых полимерных сорбентов (ППС); 3) элюирование сконцентрированных органических соединений с сорбентов органическими растворителями различной полярности; 4) упаривание растворителей из элюатов на ротационном испарителе при мягких температурных условиях досуха; 5) рекстракция полученных органических соединений метанолом при одновременной дериватизации соединений, обладающих слабокислотными свойствами (мягкое метилирование), а затем проведение полной дериватизации их диазометаном (жесткое метилирование), приводящей к повышению летучести производных при анализе методом ГХ-МС (получение основных концентратов органических загрязняющих веществ вод); 6) идентификация и определение микроколичеств мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ в основных концентратах после метилирования методом ГХ-МС в режиме селективного мониторинга ионов (SIM);

7) жидкостно-экстракционное выделение (фракционирование) неполярных и слабополярных органических соединений из основных концентратов после проведения метилирования соединений, обладающих кислотными свойствами; растворители, используемые для этих целей (гексан, циклогексан, бензол), характеризуются одинаковыми дипольными моментами ($\mu_r=0.08$; $\mu_u=0$; $\mu_b=0$ [16]), но различными возрастающими диэлектрическими постоянными ($\epsilon_r=1.890_{20}$; $\epsilon_u=2.023_{20}$; $\epsilon_b=2.284_{20}$ [16]); 8) высокоэффективное хроматографическое разделение сложных смесей ограниченно-летучих органических соединений полученных основных концентратов и концентратов их фракций; 9) идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических загрязняющих веществ в основных концентратах и концентратах их фракций методом ГХ-МС по полному ионному току (TIC) (режим SCAN); 10) обработка сухой массы основного концентрата и/или концентратов их фракций концентрированной H_2SO_4 и/или олеумом (безводная $H_2SO_4 + 15-60\% SO_3$); 11) жидкостно-экстракционное выделение ХОП, ПХБ, ПХДФ и ПХДД из органическо-кислотной массы, образующейся после обработки H_2SO_4 и/или олеумом; 12) высокоэффективное ГХ разделение хлорорганических соединений очищенных концентратов (режим SIM); 13) идентификация ХОП, ПХБ, ПХДФ и ПХДД в модельных смесях методом ГХ-МС в режиме SCAN; 14) идентификация и определение ХОП и идентификация и определение изомерно-специфического состава ПХБ методом ГХ-МС в режиме SIM на уровне $(2-4) \cdot 10^{-10}$ г/л.

Основываясь на данных из литературных источников [17–27], в которых четко показаны преимущества твердофазной экстракции перед жидкостной в подготовке концентратов органических соединений из вод, была разработана и апробирована методика подготовки концентратов ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений из природных и питьевых вод с повышенным содержанием высокомолекулярных природных соединений сложной структуры и переменного состава.

Методика подготовки концентратов ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной или кислой среды с помощью ППС для их исследования методом ГХ-МС описана в работах [1–4].

В данной методике обозначены стадии выделения и твердофазной экстракции из нейтральной или кислой среды, элюирования, концентрирова-

ния, метилирования, фракционирования ограниченно-летучих органических соединений и регенерации ППС.

Проанализировав физико-химические процессы, происходящие на каждой стадии методики выделения и подготовки концентратов ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений из вод, становится понятным, что возможность выделения токсичных хлорорганических соединений из кислой среды совместно с соединениями, обладающими кислотными свойствами, в виде конъюгатов или сорбированного состояния сыграла немаловажную роль в выборе метода концентрирования таких соединений из вод, то есть, по сути дела, сорбция ХОП, ПХБ и других слабополярных соединений из природных и питьевых вод сводится к сорбции ГФК на ППС из этих вод. Следует только оценить проскок (breakthrough), удержание на сорбенте (retention) и возврат (recovery) (или процентная мера правильности, или открываемость) этих соединений (аналитов) при концентрировании ППС из вод. По данным автора, открываемость ХОП и ПХБ составляет 83–113 % [14]. По литературным данным, открываемость для таких соединений, как линдан, альдрин, дильдрин, ДДТ и ДДЕ, составляет соответственно 95, 47, 93, 96, 81 % [17] и хлорорганических соединений и пестицидов, таких, как 1,2,3,4-ГХДД, 1,3,5-трихлорбензол, хлордан, 4,4'-ДДЕ, эндрин, гептахлорэпоксид, линдан, — соответственно 96 ± 3 , 90 ± 10 , 82 ± 7 , 81 ± 6 , 106 ± 11 , 88 ± 7 и 98 ± 9 % [18], открываемости для некоторых пестицидов приведены в работе [19], хлорорганических соединений — в [20] и других аналитов — в [19–27].

Отсутствие общей методологии идентификации ограниченно-летучих органических соединений представляет определенную сложную проблему, которая требует для своего решения больших затрат времени и интеллектуального труда исследователя. Она является самостоятельной задачей физической органической химии, направленной на формирование такой методологии, которая, в свою очередь, необходима для решения одной из ключевых задач аналитической химии — качественного анализа органических соединений широкого круга объектов исследования.

При идентификации органических соединений методом ХМС можно выделить три основных способа определения структуры соединений на основе масс-спектрометрической информации — автоматический, ручной и эвристический. При автоматическом библиотечном поиске сравнивается спектр идентифицируемого соединения со спек-

трами из банков данных или библиотек с целью выбора наиболее соответствующих анализируемому спектру по вероятностному признаку (Probability based matching, PBM) [28, 29]. Ручной способ заключается в установлении структуры идентифицируемого соединения на основе правил и закономерностей фрагментации молекул под действием электронно-ударной ионизации (ЭУИ) [30]. Эвристический способ установления структурных особенностей молекул основан на использовании интеллектуальных методов (статистического анализа и других) для их распознавания [31, 32].

Наряду с масс-спектрометрической информацией очень важно использование для идентификации органических соединений также хроматографических данных [33].

Методика регистрации хроматограмм и масс-спектров ограниченно-летучих органических соединений и их обработки и библиотечного поиска в банке данных методом ГХ-МС по ТІС в режимах SCAN и SIM реализована в различных вариантах на оборудовании фирм Nermag (R 10-10 C) [1], Hewlett-Packard (GC HP5890 Series II / MSD HP5970B, HP5971, HP5972A) [5, 7, 8, 14, 15] и Shimadzu (QP-5050A).

Таким образом, при решении идентификационной задачи органических соединений в сложных смесях, выделенных из вод, использовали приведенную ранее подготовку концентратов и их исследование методом ГХ-МС низкого разрешения с привлечением: 1) автоматического библиотечного поиска масс-спектров соединений по вероятностному признаку; 2) способа, основанного на установлении структуры идентифицируемого соединения на основе правил и закономерностей фрагментации молекул под действием ЭУИ; 3) хроматографических данных.

Данная методология исследования использована для идентификации и определения ограниченно-летучих органических соединений различных классов, а также для мониторинга ХОП и ПХБ и, в последнее время, мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ в природных и питьевых водах бассейна Днѣпра [1—15].

Систематические аналитические исследования по выделению, концентрированию [1—4], идентификации [5—8] и определению следовых количеств ограниченно-летучих органических соединений в водах — природных, питьевых водопроводных станций городов бассейна Днѣпра [9—11]; поверхностных Запорожского и Каховского водохранилищ; природных, загрязненных шахтными водами (Павлоградская и Восточная группа шахт, Западный Донбасс) [12], — выполнены методом

ГХ-МС низкого разрешения при ЭУИ.

Природные и питьевые воды. В концентратах природных и питьевых вод, отобранных на станциях подготовки питьевой воды городов бассейна Днѣпра (Киев, Днепропетровск, Запорожье, Никополь, Николаев), со степенью концентрирования $(2—50) \cdot 10^3$ проведена идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений методом ГХ-МС по ТІС в режиме SCAN [5—7]. Идентифицированы микропримеси, принадлежащие к различным классам органических соединений, обладающих нейтральными и слабокислыми свойствами: высшие *n*- и *изо*-алканы, *n*-монокарбоновые кислоты и их этиловые и 2-гидроксизтиловые эфиры, ненасыщенные алифатические монокарбоновые кислоты и их этиловые и бутиловые эфиры, дибутиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот, насыщенные изомерные карбоновые кислоты, оксо- и оксипроизводные моно- и дикарбоновых кислот, ароматические моно- и дикарбоновые кислоты, фенолкарбоновые кислоты, алкилбензольные и алкилфенольные соединения, кетоны сложного строения, фталаты, хлорфенолы, стероиды, хлорированные производные углеводов, кетонов, карбоновых кислот (табл. 1).

В этих условиях, то есть по ТІС в режиме SCAN, ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) и мутаген МХ и его геометрический изомер Е-МХ не идентифицированы.

В концентратах природных и питьевых вод по ТІС в режиме SIM идентифицированы ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) (ПХБ52⁴, ПХБ66⁴, ПХБ101⁵, ПХБ118⁵, ПХБ105⁵, ПХБ153⁶, ПХБ138⁶, ПХБ180⁷, ПХБ200⁸) и определен их изомерно-специфический состав при использовании следующих групп характеристических ионов: трихлор- — *m/z* 256, 258, 260; тетрахлор- — *m/z* 290, 292, 294; пентахлор- — *m/z* 324, 326, 328; гексахлор- — *m/z* 358, 360, 362; гептахлор- — *m/z* 392, 394, 396; октахлор- — *m/z* 426, 428, 430 [13—15]. В концентратах питьевых вод идентифицированы и определены 3-хлор-4-(дихлорметил)-5-гидрокси-2(5Н)-фуранон (мутаген МХ) и его геометрический изомер (Е)-2-хлор-3-(дихлорметил)-4-оксобутеновая кислота (Е-МХ) в виде метилового производного при использовании следующих характеристических ионов: *m/z* 73, 107, 137, 147, 169, 199, 201, 203, 205, 217, 219, 221, 241, 243, 245, 247, 249, 276 [13—15].

Проведено определение ПХБ в природных и питьевых водах на 6 водопроводных станциях бассейна Днѣпра. В качестве примера приведены результаты исследований изомерно-специфического состава ПХБ в течение трех различных периодов,

Т а б л и ц а 1

Основные микропримеси ограниченно-летучих органических соединений, идентифицированные в концентратах при-
родных и питьевых вод методом ГХ-МС в соответствии с приведенной методикой подготовки проб к анализу [5–8]

Соединение	Формула	Вероятность соответствия, %
Метиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот		
Гомологического ряда C ₆ –C ₃₄ карбоновых кислот	C _n H _{2n} O ₂ , n=7–35	64–99
Этиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот		
Гомологического ряда C ₁₂ –C ₂₂ карбоновых кислот	C _n H _{2n} O ₂ , n=12–22, нет 13,19,21	9–98
2-Гидроксиэтиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот		
Октадекановой	C ₂₀ H ₄₀ O ₃	93
Метиловые эфиры высших изомерных алифатических монокарбоновых кислот		
10-Метилундекановой ("изо")	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	57
10-Метилдодекановой ("антеизо")	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	10
12-Метилтетрадекановой ("антеизо")	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	64
13-Метилпентадекановой ("антеизо")	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	43
14-Метилпентадекановой ("изо")	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	91
15-Метилгексадекановой ("изо")	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	53
14-Метилгексадекановой ("антеизо")	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	53
16-Метилгептадекановой ("изо")	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	96
17-Метилоктадекановой ("изо")	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	11
Диметиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот		
Гомологического ряда C ₃ –C ₁₂ дикарбоновых кислот	(CH ₂) _n (COOCH ₃) ₂ , n=3–12	72–98
Дибутиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот		
Гександикарбоновой	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	64
Диметиловые эфиры изомерных алифатических дикарбоновых кислот		
Метилбутандикарбоновой	C ₇ H ₁₂ O ₄	47
Метиловые эфиры ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот с одной двойной связью		
Гексадеценной	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	80–91
Октадеценной	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	94–99
Этиловые эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот		
цис-9-Октадеценной (элаидиновой)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	93
Бутиловые эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот		
9-Октадеценной (олеиновой)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	90
Метиловые эфиры ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот с двумя двойными связями		
Октадекадиеновой	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	95–99
Метиловые эфиры ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот с тремя двойными связями		
Октадкатриеновой	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	—
Метиловые эфиры алифатических гидроксимонокарбоновых кислот		
3-Гидроксигептановой	C ₈ H ₁₆ O ₃	25
3-Гидроксиоктановой	C ₉ H ₁₈ O ₃	35
Метиловые эфиры алифатических дигидроксимонокарбоновых кислот		
9,10-Дигидроксиоктадекановой	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	14
Метиловые эфиры алифатических дихлормонокарбоновых кислот		
Дихлоруксусной	C ₃ H ₄ Cl ₂ O ₂	90
9,10-Дихлороктадекановой	C ₁₉ H ₃₆ Cl ₂ O ₂	90
Метиловые эфиры алифатических оксомонокарбоновых кислот		
4-Оксопентановой	C ₆ H ₁₀ O ₃	37
4-Оксонановой	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	53
Диметиловые эфиры ненасыщенных алифатических дикарбоновых кислот		
2-Бутендикарбоновой	C ₆ H ₈ O ₄	75
Диметиловые эфиры разветвленных ненасыщенных алифатических дикарбоновых кислот (метиленприсоединенные)		
2-Метил-5-метилгександикарбоновой	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	32
Диметиловые эфиры алифатических гидроксидикарбоновых кислот		
Гидроксибутандикарбоновой	C ₆ H ₁₀ O ₅	72–78

Соединение	Формула	Вероятность соответствия, %
Диметилвые эфиры алифатических оксодикарбоновых кислот		
2-Оксопентандикарбоновой	$C_7H_{10}O_5$	72–84
3-Оксогександикарбоновой	$C_8H_{12}O_5$	72–80
Триметилвые эфиры алифатических трикарбоновых кислот		
1,2,3-Пропентрикарбоновой (аконитовой)	$C_9H_{12}O_6$	47
Свободные ароматические монокарбоновые кислоты		
Бензойная	$C_7H_6O_2$	70–93
4-Хлорбензойная	$C_7H_5ClO_2$	95–98
2,3-Дихлорбензойная	$C_7H_4Cl_2O_2$	95–98
Фталевая (фталевый ангидрид)	$C_8H_4O_3$	64–95
Этилбензойная	$C_9H_{10}O_2$	78–96
4-(1,1-Диметилэтил)бензойная	$C_{11}H_{14}O_2$	84–98
Метилвые эфиры ароматических монокарбоновых кислот		
Бензойной	$C_8H_8O_2$	91–95
2,4-Диметилбензойной	$C_{10}H_{12}O_2$	70–81
3,5-Диметилбензойной	$C_{10}H_{12}O_2$	76–83
4-(1,1-Диметилэтил)бензойной	$C_{11}H_{14}O_2$	88–95
Метилвые эфиры фенолмонокрбоновых кислот		
4-Гидроксибензойной	$C_8H_8O_3$	80–91
2-Метоксибензойной	$C_9H_{10}O_3$	87–91
4-Метоксибензойной	$C_9H_{10}O_3$	81–91
4-Гидрокси-3-метоксибензойной	$C_9H_{10}O_4$	78–95
3,4-Дигидроксибензойной	$C_8H_8O_4$	89–99
4-Гидрокси-3,5-диметоксибензойной	$C_9H_{12}O_5$	87–98
Диалкиловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот (алкиловые эфиры фталевой кислоты)		
Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	85–95
Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	93–97
Ди(2-этилгексил)фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	95–98
Диметилвые эфиры фенолдикарбоновых кислот		
2-Гидрокситерефталевой	$C_{10}H_{10}O_5$	14
2-Ацетокситерефталевой	$C_{12}H_{12}O_6$	27
Триметилвые эфиры ароматических трикарбоновых кислот		
1,2,4-Бензолтрикарбоновой	$C_{12}H_{12}O_6$	64
Высшие алифатические спирты		
Гомологического ряда C_{12} – C_{20}	$C_nH_{2n+1}OH$, $n=12-14, 20$	64–91
Стероиды		
Холест-5-ен-3-ол (3 β) (холестерин)	$C_{27}H_{46}O$	99
5,6-Дигидро-5 α -аплистерин	$C_{29}H_{52}O$	45
4-Метилэргостан-3-ол (3 β , 5 α)	$C_{28}H_{50}O$	91
Стигмат-5-ен-3-ол (3 β , 24S) (ситостерин)	$C_{29}H_{50}O$	93
5 α -Стигмат-3-он (производное ситостерина)	$C_{29}H_{50}O$	56
Стигмат-4-ен-3-он (производное ситостерина)	$C_{29}H_{48}O$	94
Алифатические карбонильные и хлоркарбонильные соединения		
6,10,14-Триметилпентадекан-2-он	$C_{18}H_{36}O$	94
1,1'-(1,4-Фенилен)-бис-этанон	$C_{10}H_{10}O_2$	90–94
1,1,3-Трихлор-2-пропанон	$C_3H_3Cl_3O$	87–95
1,1,3,4-Тетрахлор-2-пропанон	$C_3H_3Cl_4O$	83–95
Алифатические насыщенные углеводороды		
n -Алканы гомологического ряда C_{14} – C_{40}	C_nH_{2n+2} , $n=14-40$	80–99
Алкилбензольные соединения		
Дифенилметан	$C_{13}H_{12}$	87

Соединение	Формула	Вероятность соответствия, %
1,4-Диметил-2,5-бис(1-метилэтил)бензол	C ₁₄ H ₂₂	43*
Алкилхлорбензолные соединения		
3,5-Дихлортолуол	C ₇ H ₆ Cl ₃	84–88
Циклоалкилбензолные соединения		
Циклогексилбензол	C ₁₂ H ₁₆	78
Алкенилбензолные соединения		
1-(1,1-Диметилэтил)-4-этилбензол	C ₁₂ H ₁₆	60*
Фенолы и хлорфенолы		
Фенол	C ₆ H ₅ OH	72
2,4,6-Трихлорфенол	C ₆ H ₂ Cl ₃ OH	78–80
4-Этилфенол	C ₈ H ₁₀ O	78
2-(1,1-Диметилэтил)-4-метилфенол	C ₁₁ H ₁₆ O	69
2,6-бис(1-Метилэтил)фенол	C ₁₂ H ₁₈ O	76
2,6-Дихлор-4-(1-метилпропил)фенол	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O	72
Ионол 2 (1-метокси-2,6-дитретбутил-4-метилбензол)	C ₁₆ H ₂₆ O	—
Азотсодержащие соединения		
Бензо[<i>h</i>]хинолин*	C ₁₃ H ₉ N	—
2-Азафлуорантен	C ₁₅ H ₉ N	14*
3-Этил-4-метил-1Н-пиррол-2,5-дион	C ₇ H ₉ NO ₂	71–91
N,N'-Диметил-N,N'-дифенилмочевина	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	87
Серосодержащие соединения		
7-Этил-2-пропилбензо[<i>b</i>]тиофен	C ₁₃ H ₁₆ S	37*
Дифенилсульфон	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S	90
Азот- и серосодержащие гетероциклические соединения		
Бензтиазол	C ₇ H ₅ NS	86–95
3-(3-Тиенил)хинолин	C ₁₃ H ₉ NS	39*
Азот- и хлорсодержащие соединения		
Метилвый эфир 4-хлорфенилкарбаминовой кислоты	C ₈ H ₈ ClNO ₂	22*
Фосфорсодержащие соединения		
Трибутилфосфат	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	78

* Предположительная идентификация.

проведенных на Днепровской и Деснянской водопроводных станциях Киева. В пробах воды периодов I и II определены тетрахлор-, пентахлор-, гексахлор-, гептахлоризомеры ПХБ (табл. 2), суммарная концентрация которых (по сумме всех групп изомеров) соответственно находилась в интервале 2.6—7.4 [14, 15] и 3.2—41.0 нг/л [9—11]. В пробах воды периода III обнаружены трихлор-, тетрахлор-, пентахлор-, гексахлоризомеры ПХБ (табл. 2), суммарная концентрация которых находилась в интервале 2.2—16.2 нг/л [9—11]. Апробирована методика расчета изомерно-специфического состава ПХБ по общему среднему значению их концентрации, рассчитанной по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров и по среднему значению общей концентрации ПХБ всех групп изомеров [13—15].

Как видим из этого примера (табл. 2, период

I), не всегда имеем совпадающие значения концентраций для изомерно-специфического состава ПХБ, рассчитанные по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров и по среднему значению общей концентрации ПХБ всех групп изомеров. Подробное описание зависимостей изомерно-специфического состава ПХБ в природных и питьевых водах представлено в работах [13—15].

Однако хорошее совпадение результатов, рассчитанных по первому и второму вариантам, наблюдалось в нашей практике и поэтому пренебрегать такой методикой усреднения определяемых концентраций в исследованиях нецелесообразно.

Практически всегда хорошо совпадающие значения рассчитанных концентраций изомеров ПХБ в обоих случаях можно наблюдать для пен-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения ПХБ в природной и питьевой водах Днепровской и Деснянской водопроводных станций Киева [13—15]

Изомеры ПХБ *	Концентрация $C_{\text{ХР}}$ нг/л											
	Природная вода Днепра, входная		Питьевая вода				Природная вода Десны, входная		Питьевая вода			
			после стадии хлорирования		водопроводная				после стадии хлорирования		водопроводная	
Период I												
	$k=2.67 \cdot 10^5$		$k=1.80 \cdot 10^5$		$k=2.43 \cdot 10^5$		$k=2.91 \cdot 10^5$		$k=3.05 \cdot 10^5$		$k=3.47 \cdot 10^5$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Тетрахлор-	0.65	0.79	0.69	1.00	0.47	0.39	0.28	0.51	0.66	0.51	1.00	0.54
Пентахлор-	1.91	3.50	2.45	4.45	1.41	1.75	1.00	2.27	1.40	2.29	0.62	2.39
Гексахлор-	2.31	2.43	3.30	3.09	0.40	1.21	1.89	1.58	1.75	1.59	0.68	1.66
Гептахлор-	0.72	0.43	0.92	0.54	0.36	0.21	0.50	0.28	0.28	0.28	0.43	0.29
Сумма	5.6	7.2	7.4	9.1	2.6	3.6	3.7	4.6	4.1	4.7	2.7	4.9
Период II												
	$k=1.91 \cdot 10^5$		$k=1.35 \cdot 10^5$		$k=1.83 \cdot 10^5$		$k=2.26 \cdot 10^5$		$k=2.18 \cdot 10^5$		$k=2.38 \cdot 10^5$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Тетрахлор-	25.0	—	20.3	—	4.46	—	2.83	—	2.43	—	1.67	—
Пентахлор-	6.42	7.85	4.82	6.62	6.51	6.59	0.34	—	1.81	—	2.45	2.41
Гексахлор-	6.44	5.45	5.86	4.60	4.62	4.57	<0.19	—	<0.19	—	1.65	1.67
Гептахлор-	3.09	—	2.79	—	3.42	—	<0.19	—	<0.19	—	0.95	—
Сумма	41.0	—	33.8	—	19.0	—	3.2	—	4.2	—	6.7	—
Период III												
	$k=1.53 \cdot 10^5$		$k=1.80 \cdot 10^5$		$k=4.87 \cdot 10^5$		$k=1.29 \cdot 10^5$		$k=1.75 \cdot 10^5$		$k=4.33 \cdot 10^5$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Трихлор-	0.65	1.29	0.55	0.32	0.10	0.11	1.30	1.71	1.26	1.03	0.90	0.61
Тетрахлор-	4.30	2.87	0.19	0.71	1.10	0.24	3.30	3.80	2.15	2.29	2.00	1.36
Пентахлор-	10.0	10.4	1.80	2.03	0.59	1.92	1.90	3.42	2.26	2.06	0.50	1.23
Гексахлор-	1.20	1.20	0.25	0.23	0.36	0.21	0.69	0.38	0.17	0.23	0.09	0.14
Сумма	16.2	15.8	2.8	3.3	2.2	2.5	7.2	9.3	5.8	5.6	3.5	3.3

* Общее содержание изомеров с этой степенью хлорирования; k — степень концентрирования; 1, 2 — содержание изомеров, соответственно рассчитанное по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой и во всех группах изомеров (тетрахлор- — гептахлоризомеры), за исключением вод Днепра, период II, где приведены значения в колонке 2, рассчитанные по среднему значению общей концентрации ПХБ двух групп изомеров (пентахлор-, гексахлоризомеры) и вод Днепра, период III, где приведены значения в колонке 2, рассчитанные по среднему значению общей концентрации ПХБ в двух группах изомеров соответственно (трихлор-, тетрахлоризомеры и пентахлор-, гексахлоризомеры).

тахлор- и гексахлоризомеров.

Например, для некоторых исследований, как можно видеть из табл. 2, период II, наблюдается следующая закономерность содержания пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ в воде Днепра, рассчитанных по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров соответственно: $C_{\text{входная}} > C_{\text{после хлорирования}} < C_{\text{водопроводная}}$ и $C_{\text{входная}} > C_{\text{после хлорирования}} > C_{\text{водопроводная}}$. Такие же закономерности характерны и для пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ, рассчитанных по среднему значению общей концентрации ПХБ этих групп изомеров. Для пента-

хлоризомеров ПХБ минимальное их содержание находится в воде после стадии хлорирования, прошедшей стадию коагуляции. И только незначительное увеличение содержания пентахлоризомеров ПХБ наблюдается для питьевой воды из крана, которое происходит, возможно, за счет дополнительного хлорирования органических соединений остаточным активным хлором. Для гексахлоризомеров ПХБ минимальное их содержание находится в питьевой воде из крана. Для воды Десны наблюдается иная зависимость для группы пентахлоризомеров ПХБ, а именно: $C_{\text{входная}} < C_{\text{после хлорирования}} < C_{\text{водопроводная}}$. Сум-

марная концентрация ПХБ во входной природной воде Десны и в этой же воде после стадии хлорирования, рассчитанная по среднему значению общей концентрации ПХБ в группе гексахлоризомеров, находится на уровне < 0.19 нг/л, то есть ниже уровня определения используемой методики ($MDL = 0.19\text{--}0.36$ нг/л). По этой причине не может быть рассчитано среднее значение концентрации ПХБ групп пентахлор- и гексахлоризомеров. Поскольку нет среднего значения суммарной концентрации ПХБ этих групп изомеров, не может быть рассчитан изомерно-специфический состав этих групп изомеров для этих вод. Поэтому для воды Десны прослежена зависимость содержания ПХБ только для группы пентахлоризомеров. Для питьевой водопроводной воды получены практически совпадающие концентрации в каждой из групп пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ, рассчитанные как по среднему значению общей концентрации ПХБ соответствующего изомера в каждой группе изомеров, так и по среднему значению общей концентрации ПХБ этих двух групп изомеров.

Аналогичным примером может служить эксперимент другого нашего исследования, в котором получены однотипные закономерности изменения содержания пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ для воды Днепра: $C_{\text{входная}} > C_{\text{водопроводная}} \geq C_{\text{после хлорирования}}$. Причем содержание пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ во входной воде почти на порядок выше их содержания, чем в питьевой воде из крана и питьевой воде после стадии хлорирования с последующей коагуляцией. Расчеты по первому и второму варианту показывают близкие значения (табл. 2, период III).

Отличным от этого примера являются результаты, полученные для воды Десны этого же периода исследования. Концентрация каждой группы изомеров ПХБ (трихлор- — гексахлоризомеры) изменяется в следующем ряду: $C_{\text{входная}} > C_{\text{после хлорирования}} > C_{\text{водопроводная}}$. Причем концентрации ПХБ каждой группы изомеров, рассчитанные как по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров, так и по среднему значению общей концентрации ПХБ всех групп изомеров, можно считать хорошо совпадающими. Наилучшее совпадение уровней содержания наблюдается для воды после стадии хлорирования и водопроводной воды для всех четырех групп изомеров. А также хорошее совпадение уровней содержания наблюдается для всех трех типов вод для трихлор- и тетрахлоризомеров ПХБ (табл. 2, период III).

Проведена оценка точности и правильности

полученных данных (адекватности соответствия) моделей ПХБ градуировочной смеси и реального объекта исследования, а также оценено мешающее влияние (interference) других компонентов на определение ПХБ в природных и питьевых водах. Для оценки точности выбраны два фактора: соответствие градуировочной смеси ПХБ (Agoslog 1254 или 1248) реальной смеси ПХБ (соответствие моделей) и соответствие двух методик/вариантов расчета изомерно-специфического состава ПХБ, составляющих: $S_{\text{адек. реал}} = 20$ и 26 при $S_{\text{адек. задан}} = 30\%$ в обоих случаях. Граница погрешности измерения концентрации ПХБ составляет, а именно: процентная мера правильности — $83\text{--}113\%$, воспроизводимость газохроматографической системы как метода анализа — $5\text{--}15\%$, граница суммарной ошибки измерений концентрации ПХБ для приведенных серий эксперимента — $25\text{--}30\%$ [14].

В этот же период идентифицированы и определены в природных водах Днепра гексахлор- и октахлордibenzo-*n*-диоксины в концентрации на уровне $10\text{--}20$ пкг/л в режиме SIM при использовании следующих групп характеристических ионов: m/z тетрахлор- — 320, 322, 324; пентахлор- — 354, 356, 358; гексахлор- — 388, 390, 392; гептахлор- — 422, 424, 426; октахлор- — 458, 460, 462 [9]. В этих водах ПХДФ исследованы при использовании следующих характеристических групп ионов: m/z тетрахлор- — 304, 306, 308; пентахлор- — 338, 340, 342; гексахлор- — 372, 374, 376; гептахлор- — 406, 408, 410; октахлор- — 442, 444, 446. Уровни содержания ПХДФ в пробах вод составляли $< 10\text{--}30$ нг/л.

Содержание загрязняющих веществ в питьевых водах находилось в интервале: *n*-карбоновых кислот $C_{12}\text{--}C_{18}$ — $24.5\text{--}58.1$, фталатов — $5.3\text{--}13.2$ мкг/л; хлорфенолов — $10\text{--}2240$ нг/л в зависимости от сезонности года [9, 11]. Мутаген МХ идентифицирован в $20\text{--}30\%$ проб питьевой воды, его содержание составляло от 20 до 50 нг/л.

Поверхностная вода Днепра. Проведена идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений в концентратах, полученных из поверхностной воды Днепра (Запорожское и Каховское водохранилища на участке Днепропетровск—Запорожье—Никополь). Точки отбора поверхностной воды находились вблизи водозаборов питьевого водоснабжения этих городов. Методом ГХ-МС в режиме SCAN идентифицированы около 50 классов органических соединений, обладающих нейтральными и слабокислыми свойствами, а именно: высшие *n*- и *изо*-алканы, высшие алифатические *n*- и изомерные монокарбоновые кислоты, этиловые эфиры выс-

ших *n*-карбоновых кислот, алифатические *n*- и изомерные дикарбоновые кислоты, алифатические ненасыщенные *n*-монокрбоновые кислоты с одной, двумя и тремя двойными связями, алифатические ненасыщенные дикарбоновые кислоты, разветвленные (метиленприсоединенные) алифатические ненасыщенные дикарбоновые кислоты, оксо- и гидроксипроизводные алифатических моно- и дикарбоновых кислот, алифатические трикарбоновые кислоты, алифатические дихлоркарбоновые кислоты, ароматические моно-, ди- и трикарбоновые кислоты, моно- и дихлорбензойные кислоты, алкиловые эфиры фталевой кислоты, фенолкарбоновые кислоты, стероиды, высшие алифатические спирты, алифатические карбонильные соединения, хлоралифатические кетоны, алкил-, циклоалкил- и алкенилбензолы, хлоралкилбензолы, алкилфенолы и алкилхлорфенолы, алкиларилмочевины, азотистые гетероциклические соединения, арилсульфоны, сернистые гетероциклические соединения, азот- и серосодержащие гетероциклические соединения, азот- и фосфорсодержащие соединения и другие (табл. 1) [8, 9].

В этих условиях, то есть по ТИС в режиме SCAN, ХОП — α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ, ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) не идентифицированы.

В концентратах природных вод по ТИС в режиме SIM идентифицированы и определены ХОП (α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ) (характеристические ионы: m/z 100, 101, 108, 109, 135, 165, 170, 176, 181, 183, 195, 235, 237, 243, 246, 248, 250, 263, 272, 281, 318, 346, 353, 387) и ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры).

Содержание ХОП и ПХБ в поверхностной воде Днепра определяли методом ГХ-МС в режиме SIM при степени концентрирования $(2.0-3.5) \cdot 10^5$. В качестве примера приведены концентрации ХОП в основном концентрате и концентратах его фракций при фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом, а также в остатке после фракционирования и суммарная концентрация каждого из приведенных пестицидов (табл. 3). В остатке после проведения всех экстракций определен только ДДТ в концентрации 1,0 нг/л.

Природная вода, загрязненная шахтными водами. В дополнение к идентифицированным хроматографическими и масс-спектрометрическими методами [1, 11] токсичным органичес-

ким соединениям в природной воде, загрязненной шахтными водами, следует привести идентифицированные неионогенные поверхностно-активные вещества следующих гомологических рядов общей формулы соответственно: оксиэтилированные фенолы — $C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$ и оксиэтилированные алкилфенолы — 2-, 3- и 4-третбутил-, 2,4-дитретбутил- и 2,4,6-третретбутилфенолы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_pH$, $R_2C_6H_3O(CH_2CH_2O)_nH$ и $R_3C_6H_2O(CH_2CH_2O)_mH$ (где R — третбутильный радикал, $r=1-6$, $p=1-8$, $n=1-9$ и $m=1-8$ — число оксиэтилированных звеньев) [12].

Таким образом, разработана методология качественного и количественного определения ограничено-летучих органических соединений в природных и питьевых водах бассейна Днепра, отличающихся повышенным содержанием ГФК сложного состава, методом ГХ-МС, которая включает подготовку основного концентрата загрязняющих веществ вод, полученного методом твердофазной экстракции на ППС из кислой среды (рН 1—2) с применением необходимых процедур (элюирование, концентрирование, рекстракция, метилирование), и концентратов его фракций, полученных последовательной жидкостной экстракцией гексаном, циклогексаном и бензолом, при дальнейшем проведении идентификации в режимах SCAN и SIM с использованием масс-спектрометрической (библиотечный поиск масс-спектра идентифицируемого соединения по вероятностному признаку и установление структуры идентифицируемого соединения на основе правил и закономерностей фрагментации молекул под действием ЭУИ) и хроматографической ин-

Т а б л и ц а 3

Результаты определения ХОП в основном концентрате, полученном из поверхностной воды Днепра, и в концентратах его фракций при последовательном фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом (точка отбора — с. Войсковое, Днепропетровск)

ХОП	Концентрация C_{xp} , нг/л				
	Гексан	Циклогексан	Бензол	Остаток	Суммарная
α -ГХЦГ	0.27	0.08	<0.02	<0.02	0.35
β -ГХЦГ	0.53	<0.03	<0.03	<0.03	0.53
γ -ГХЦГ	0.29	0.08	<0.02	<0.02	0.37
δ -ГХЦГ	0.33	<0.04	<0.04	<0.04	0.33
ДДЕ	0.51	0.10	0.15	<0.01	0.76
4,4'-ДДД	0.87	0.92	0.08	<0.01	1.87
2,4'-ДДД	0.60	0.09	0.09	<0.01	0.78
ДДТ	15.8	3.4	2.4	1.0	22.6

формации. Приведены примеры практического использования данной методологии для идентификации нестандартным способом ограниченно-летучих органических соединений в полученных концентратах и оценки/определения токсичных веществ — мутагена МХ, ХОП (α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ) на уровне MDL, соответственно равном 0.02, 0.03, 0.02, 0.04, 0.01, 0.01, 0.01 и 0.04 нг/л, изомерно-специфического состава ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) по их общей концентрации на уровне нижнего предела определения методики с учетом степени концентрирования MDL, равной 0.19—0.38 и 0.19—0.36 нг/л, рассчитанном по среднему значению соответственно в группах для пентахлор- и гексахлоризомеров, хлорфенолов, фталатов, ПХДФ, ПХДФ, а также карбоновых кислот C_{12} — C_{18} в природных и питьевых водах бассейна Днепра.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методологію дослідження обмежено-летких органічних сполук природних та питних вод басейну ріки Дніпро, яка включає отримання основних концентратів методом твердофазної екстракції на пористих полімерних сорбентах з кислого середовища та концентратів їх фракцій рідинною екстракцією гексаном, циклогексаном та бензолом, ідентифікацію та визначення цих сполук в одержаних концентратах методом газової хроматографії — мас-спектрометрії в різних режимах. При використанні даної методології ідентифіковано більш 60 класів обмежено-летких органічних сполук, що мають нейтральний, слабкокислий та слабкоосновний характер.

SUMMARY. Methodology of investigation of semivolatile organic compounds in natural and drinking waters of Dnieper river basin was developed, which includes preparation of general concentrates by solid-phase extraction on porous polymer sorbents from acidic medium and concentrates of their fractions by liquid extraction using hexane, cyclohexane and benzene, identification and determination of these compounds in prepared concentrates by gas chromatography and mass-spectrometry in different modes. More than 60 classes of semivolatile organic compounds with neutral, weakly acidic and weakly basic properties were identified by using this methodology.

1. Пилипенко А.Т., Милукин М.В., Тулюпа Ф.М. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 9. -С. 805—843.
2. Милукин М.В., Пилипенко А.Т. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 419—424.
3. Милукин М.В. // Там же. -1996. -18, № 6. -С. 606—614.
4. Милукин М.В. // Гидробиолог. журн. -2000. -36, № 1. -С. 102—112.
5. Милукин М.В., Пилипенко А.Т. // Химия и технол. воды. -1993. -15, № 6. -С. 424—435.

6. Милукин М.В. // Там же. -1994. -16, № 4. -С. 377—384.
7. Милукин М.В. // Там же. -1996. -18, № 6. -С. 615—631.
8. Милукин М.В. // Гидробиолог. журн. -2000. -36, № 4. -С. 66—83.
9. Goncharuk V.V., Milyukin M.V. // NATO ASI Ser. 2: Environment. -Vol. 64. Chapter in the Book "Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment (Practical Consequences for the Environment)" / Ed. by Ph. Baveye, J.-C. Block, V.V. Goncharuk. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 1999. -P. 35—56.
10. Milyukin M.V. // Proc. Analyt. Russia-Germany-Ukraine Symp. (ARGUS-99) (Aug. 29—Sept. 2, 1999, Odessa, Ukraine). -Geesthacht, Germany, 1999. -P. 70—71.
11. Милукин М.В. // Химия и технол. воды. -1998. -20, № 1. -С. 92—98.
12. Милукин М.В. // Там же. -1997. -19, № 6. -С. 588—604.
13. Milyukin M.V. // Ecological Congress Int. Journ. (USA). -2001. -5, № 1. -P. 37—44.
14. Милукин М.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 7. -С. 43—51.
15. Milyukin M.V. // NATO Science Ser. IV: Earth and Environment Sciences. -Vol. 24. -Chapter in the Book "Role of Interfaces in Environmental Protection" / Ed. by S. Barany. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 103—120.
16. Вайсбергер А., Проскауэр Е., Риддик Д., Тунс Е. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
17. Junk G.A., Richard J.J., Grieser M.D. et al. // J. Chromatogr. -1974. -99. -P. 745—762.
18. Junk G.A., Richard J.J. // Anal. Chem. -1988. -60, № 5. -P. 451—454.
19. Riley J.P., Taylor D. // Anal. Chim. Acta. -1969. -46, № 2. -P. 309—311.
20. Tateda A., Fritz J.S. // J. Chromatogr. -1978. -152. -P. 329—340.
21. Burnham A.K., Calder G.V., Fritz J.S. et al. // Anal. Chem. -1972. -44, № 1. -P. 139—142.
22. Dressler M. // J. Chromatogr. -1979. -165, № 2. -P. 167—206.
23. Kronberg L., Holmbom B., Reunanen M., Tikkanen L. // Environ. Sci. Technol. -1988. -22, № 9. -P. 1097—1103.
24. Daignault S.A., Noot D.K., Williams D.T., Huck P.M. // Water Res. -1988. -22, № 7. -P. 803—813.
25. Liska I. // J. Chromatogr. A. -1993. -665. -P. 163—176.
26. Liska I., Krupcik J., Leclercq P.A. // J. High Resolut. Chromatogr. -1989. -12, № 9. -P. 577—590.
27. Onodera S. // J. Chromatogr. -1991. -557, № 1—2. -P. 413—427.
28. Wiley / NBC database (PBM format), HP 59983K, N 022, Rev. K.00.00. -Hewlett-Packard, 1988. -130544 mass spectra.
29. Registry of mass spectral data. -Wiley, P275 [Wiley library HP G1035A, NIST library of mass spectra and subsets HP G1033A, Pfleger/Maurer/Weber drug

library HP G1039A (pmw_tox2.lib), HP pesticide library HP G1038A].

30. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. -М.: Химия, 1986.
31. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-ана-

литическая масс-спектрометрия. -М.: Наука, 1992.

32. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. -М.: Академкнига, 2002.
33. Сакобинский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. Аналитическая хроматография. -М.: Химия, 1993.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2005

УДК 543.42:543.51

А.И. Сапрыкин, И.Р. Шелпакова

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Представлены сравнительные данные аналитических возможностей масс-спектрометрических и атомно-эмиссионных спектральных методов с различными плазменными источниками возбуждения и ионизации (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ДПТ-АЭС и ДДП-АЭС) для многоэлементного анализа высокочастотных веществ с предварительным концентрированием микропримесей.

Проблема определения примесного состава высокочистых веществ всегда была актуальной, так как именно на основе чистых веществ создаются новые функциональные материалы, то есть материалы с особыми электрофизическими и оптическими свойствами [1]. Поскольку влияние на функциональные характеристики материалов каждой отдельной примеси и ее концентрации, тем более в присутствии других примесей, чаще всего неизвестно, технологи стремятся как можно полнее очистить вещество, при этом необходим аналитический контроль процесса очистки. Многоэлементность и пределы обнаружения аналитов — важнейшие характеристики методов, используемых для этого контроля.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН развиваются комбинированные методы определения примесного состава чистых веществ [2], предусматривающие концентрирование примесей и атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) или масс-спектральный (МС) анализ концентрата. Для определения отдельных примесей используется атомно-абсорбционный анализ.

Цель настоящей статьи — познакомить читателя с методологией анализа высокочистых веществ, разработанной в лаборатории.

Сразу заметим, что способы концентрирования, для которых необходимо взаимодействие пробы со значительными объемами реактивов (в частности, с растворителями, твердыми и жид-

кими экстрагентами и т.д.), даже при больших коэффициентах концентрирования не обеспечивают низкие пределы обнаружения для распространенных примесей, от которых часто трудно очистить вещество. Поэтому наиболее эффективны безреагентные способы концентрирования. Наш опыт показал, что для целого ряда объектов (высокочистые кадмий, селен, цинк, ртуть, теллур, оксид теллура, кремний, германий, олово, галлий и др.) наиболее действенный метод концентрирования примесей — отгонка основы пробы, требующая минимального расхода реактивов. К достоинствам метода относятся также относительная простота процедуры, возможность использования большой навески пробы, сравнительная простота термодинамического моделирования процесса. В данной работе мы представим методики анализа с использованием именно этого метода концентрирования примесей.

Что касается анализа концентрата, то мы используем многоэлементные методы атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрального анализа с разными источниками возбуждения и ионизации атомов: дуга постоянного тока (ДПТ), двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП), индуктивно связанная плазма (ИСП). При анализе высокочистых веществ предварительное концентрирование примесей дает возможность не только снизить пределы их обнаружения, но и освободиться от матричного эффек-

та и таким образом унифицировать инструментальную часть метода, то есть использовать единые для всех подготовленных концентратов условия анализа и единый набор образцов сравнения (ОС). Важно, что при разработке комбинированного метода оптимальный результат достигается только тогда, когда скрупулезно учтены все особенности как метода концентрирования, так и инструментального окончания.

Все операции по подготовке проб к анализу проводятся в помещениях, специально оборудованных для работы с чистыми веществами, в том числе полиэтиленовой палаткой и настольными боксами из оргстекла, с использованием специально изготовленного оборудования и одноразовой посуды. На рис. 1 и 2 показаны установки для концентрирования примесей отгонкой основы пробы в вакууме или после химического превращения в форму с высокой упругостью паров. Эти установки изготовлены из кварца и фторопласта, просты и удобны в работе, легко моются.

Эмиссионный спектральный анализ концентратов выполняется на спектрографе PGS-2 (Karl Zeiss Jena, Германия) с регистрацией и обработкой спектров многоэлементным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС (ООО "ВМК Оптоэлектроника", Россия), который является современным средством измерения интенсивностей спектральных линий и последующего количественного определения элементного состава вещества. В настоящее время анализаторы МАЭС сертифицированы Госстандартом России как средство измерения интенсивностей спектральных линий и широко применяются в атомно-эмиссионном спектральном анализе [3].

Для возбуждения спектров используется дуга постоянного тока или двухструйный дуговой плазмотрон [4]. Этот плазмотрон представляет собой две расположенные под углом друг к другу плазменные горелки, обеспечивающие поджиг и формирование плазменных струй. Мощность плазмотрона 10—15 кВт. Мелкодисперсные пробы, приготовленные на основе графитового порошка, вводят в направлении места слияния струй, минуя электродные узлы, транспортирующим газом (Ar). Для обеспечения равномерной подачи порошки взмучиваются при помощи специального электроразрядного устройства. В отличие от большинства опубликованных работ, в которых в качестве аналитической используется зона после слия-

ния плазменных струй, мы регистрируем спектр зоны до слияния и добавляем к ОС и пробам NaCl в количестве 15 %. С одной стороны, легкоионизируемая добавка в такой концентрации обеспечивает максимальное отношение I_d/I_f для аналитических спектральных линий, с другой — способствует подавлению матричных влияний. Пределы обнаружения примесей в графитовом порошке методом ДДП-АЭС соизмеримы с пределами обнаружения в ДПТ-АЭС и составляют 10^{-6} — 10^{-4} % мас. К сожалению, в отличие от ДПТ и ИСП источников возбуждения спектров, ДДП имеется лишь в единичных экземплярах. Имея в виду перспективность этого источника возбуждения для анализа порошковых проб, в настоящее время аналитические лаборатории ИНХ и ОИГТМ СО РАН совместно с ООО "ВМК Оптоэлектроника" работают над созданием современного автоматизированного ДДП-АЭС спектрометра. В состав прибора входит осна-

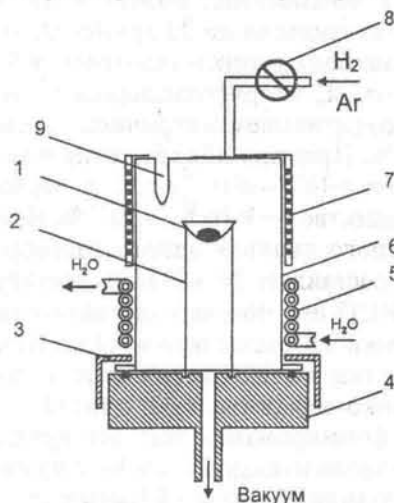


Рис. 1. Схема камеры для вакуумной отгонки основы: 1 — кварцевая чашка с пробкой; 2 — кварцевая труба-подставка; 3 — накидная гайка; 4 — фторопластовое основание с уплотняющей резиновой прокладкой; 5 — холодильник; 6 — корпус камеры (кварц); 7 — нагреватель; 8 — вакуумный кран для напуска газа; 9 — шахта для термопары.

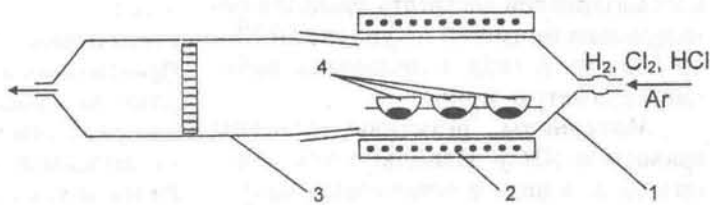


Рис. 2. Схема реактора для реакционной отгонки основы: 1 — корпус реактора (кварц); 2 — нагреватель; 3 — затвор (кварц); 4 — кварцевые чашки с пробкой.

щенный анализатором МАЭС спектрометр на основе оптической схемы Пашена–Рунге с неклассической дифракционной решеткой, обеспечивающей повышенные разрешающую способность и светосилу.

В набор оборудования для инструментальных методов с использованием ИСП входят эмиссионный спектрометр IRIS ADVANTAGE (Thermo Jarrel Ash, США) и масс-спектрометр ELEMENT (Finnigan MAT, Германия). ИСП-АЭС IRIS ADVANTAGE предназначен для определения элементного состава растворов с концентрацией основного вещества до 1–5 %. Обычно методом ИСП-АЭС одновременно определяют до 50 элементов, кроме O, H, C, N, инертных газов и галогенов. Пределы обнаружения в растворах $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}$ мг/л, в пересчете на твердое вещество — $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % в зависимости от определяемого элемента. ИСП-МС высокого разрешения ELEMENT обеспечивает возможность одновременного определения до 70 примесей, за исключением газообразующих и галогенов, в 1 М растворах азотной, хлористоводородной и серной кислот с содержанием матричного элемента до 0.1–0.05 %. Пределы обнаружения в растворах составляют $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}$ мг/л, в пересчете на твердое вещество — $n \cdot 10^{-8}$ — $n \cdot 10^{-5}$ %. Время многоэлементного анализа одного раствора ИСП-методами составляет 20–30 мин. Растворы проб вводят в ИСП при помощи ультразвукового или пневматического распылителя. Подготовка прибора к анализу высокочистых материалов включает химико-механическую очистку системы отбора и формирования ионного пучка (ИСП-МС) и продолжительную (до 1–2 ч) промывку системы подачи пробы 2–5 %-ми растворами высокочистых азотной, соляной, а иногда и серной кислот. Методы с ИСП хорошо сочетаются с разрабатываемыми в аналитической лаборатории ИНХ способами предварительного концентрирования микропримесей, что позволяет для ряда исследуемых материалов достигать пределов обнаружения примесей на уровне 10^{-10} — 10^{-7} % мас. В табл. 1 приведены рабочие параметры приборов.

Материалы, реактивы, образцы сравнения (ОС). Используются деионизованная вода с остаточным сопротивлением ~18 МОм, азотная кислота, трижды перегнанная в кварцевом аппарате, фтористо- и хлористоводород-

ные кислоты двойной перегонки. Данные о содержании примесей в этих реактивах приведены в работе [5].

Для ДПТ-АЭС используются электроды графитовые диаметром 6 мм с кратером глубиной 2.5 мм и диаметром 4 мм, выточенные из графитовых стержней ос.ч. 7–4 (нижний электрод, анод) и электроды графитовые диаметром 6 мм, марки ос.ч. 7–4, заточенные на конус (катод). Каждую пару электродов непосредственно перед анализом подвергают очистке обжигом. В качестве коллектора примесей используется графитовый порошок марки ос.ч., в качестве усиливающей добавки — NaCl (ос.ч.).

Проблема образцов сравнения (ОС) является одной из главных при АЭС анализе твердых проб. Приготовление ОС на основе, имитирующей основной состав концентратов, сложно из-за отсутствия чистой по определяемым примесям основы. Опыт нашей работы показывает, что при АЭС анализе объектов разной природы наиболее удобно пользоваться ОС на основе высокочистого графитового порошка (ГП), который имеется в продаже. Кроме того, Уральским государственным техническим университетом выпускаются Государственные стандартные образцы на основе ГП [6]. При использовании в качестве источника возбуждения спектров ДПТ сильные матричные влияния позволяют использовать ОС на основе ГП только при небольших содержаниях остатков основы пробы в концентрате. Условия возбуждения спектров в ДДП, обеспечивающие слабые матричные влияния, создают возможность использования ОС на основе ГП при существенно больших (до 50 % по

Т а б л и ц а 1
Рабочие параметры ИСП-АЭС и ИСП-МС

Параметры	IRIS ADVANTAGE	ELEMENT
Мощность ВЧ генератора, Вт	1150	1250
Плазмообразующий поток, л/мин	15	13
Вспомогательный поток, л/мин	0.5	0.7
Пробоподающий поток, л/мин	—	0.9
Давление в распылителе, Па	23	—
Тип распылителя	Пневматический	Ультразвуковой
Наблюдение плазмы	Аксиальное	Аксиальное
Время экспозиции, с:	—	100
длина волн от 177 до 270 нм	50	
свыше 270 нм	20	

отношению к ГП) остатках основы.

Для определения микроэлементов методом ИСП-АЭС и ИСП-МС используются стандартные образцы растворов типа ICP Multi Element Standard (Merck).

Концентрирование микропримесей. Для концентрирования примесей использовали дистилляцию в вакууме или отгонку в виде синтезированного летучего соединения. Как правило, для АЭС анализа целесообразно использовать коэффициент концентрирования 20 (навеска пробы 1 г, масса концентрата 0.05 г), однако когда необходимо получить более низкие по сравнению с ординаром $C_{\min}$ используются большие навески пробы (до 3—5 г). Для ИСП-АЭС анализа требуется обычно 3—10 мл раствора и фактически мы имеем дело не с абсолютным, а с относительным концентрированием. При разработке комбинированных методик важный этап — тщательное изучение поведения примесей в процессе их концентрирования. С этой целью проводятся эксперименты "введено—найдено", сопоставление данных независимых методов анализа, теоретическая оценка возможных потерь примесей. Методики концентрирования в некоторых объектах описаны ниже.

Подготовка концентратов и условия их анализа. Важным достоинством разработанных нами комбинированных методик является унификация инструментальной стадии анализа — анализ концентратов выбранным методом (АЭС, МС) в единых условиях по единому набору образцов сравнения. Очевидно, что выбор метода и источника возбуждения или ионизации атомов определяют требования к составу концентрата и, следовательно, к его подготовке. В концентрате для АЭС с дуговым возбуждением спектров содержание остатков основы пробы обычно не должно превышать долей процента по отношению к графитовому коллектору примесей (особенно, если основа легкоионизируемая), тогда как для АЭС с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне выполнение этого требования не обязательно. Поэтому ДДП особенно эффективен, когда основа пробы отделяется от примесей не полностью. Во всех случаях разработка конкретной методики анализа включает стадию изучения влияния остатков основы пробы на величину аналитического сигнала.

Подготовка концентрата к ДПТ-АЭС анализу заключается в растворении остатков после отгонки матрицы в небольших объемах концентрированных кислот, добавлении графитового порошка (обычно так, чтобы масса концентрата

составляла 50 мг), высушивании с последующей обработкой HCl и добавлении водного раствора NaCl так, чтобы содержание NaCl в концентрате составляло 4 %. Условия анализа концентрата: сила тока дуги — 13.3 А, полное время регистрации спектров — 17–22 с (до выгорания NaCl), экспозиция — 50 мс.

В случае ДДП-АЭС анализа остатки основы пробы механически (в ступе из оргстекла или кварцевой чашке) смешиваются в выбранном соотношении с графитовым порошком, содержащим NaCl (содержание NaCl в графитовом порошке должно быть таким, чтобы его содержание в концентрате составляло 15 %). Анализ концентрата проводится при следующих условиях: напряжение между электродами 100–140 В, сила тока — 85 А, расходы плазмообразующего и транспортирующего газов (аргон) 4 и 0.7 л/мин, соответственно, зона регистрации — 4–5 мм ниже места слияния струй. Полное время регистрации спектров составляет 6 с, экспозиция — 50 мс.

Для выполнения многоэлементного анализа растворов методами ИСП-МС и МСП-АЭС достаточно 5–10 мл, скорость подачи раствора перистальтическим насосом составляет 100–150 мкл/мин.

Одной из проблем при использовании ИСП-МС является необходимость высокой (10^3 – 10^4) степени разбавления твердого вещества для снижения матричных влияний, обусловленных, с одной стороны, изменением параметров ИСП и степени ионизации аналитов, с другой, эффектами, связанными с осаждением основы на конусах интерфейса масс-спектрометра. Оптимальным для ИСП-МС является 1М раствор азотной кислоты. Использование растворов фтористо- и хлористоводородной кислот в качестве растворителей концентратов нежелательно, поскольку в этом случае быстрее изнашиваются системы ввода и формирования ионного пучка (самплер, скиммер). Низкие содержания основы концентрата в растворе, кроме того, снижают проблему матричных влияний. Тем не менее благодаря низким абсолютным пределам обнаружения (до 10^{-14} г) метод обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения для элементов, не содержащихся в контрольном опыте. В то же время определение распространенных элементов, таких, как Na, K, Ca, Si, Fe и др., ограничено уровнем их содержания в используемых реактивах.

В методе ИСП-АЭС допускается использование растворов с концентрацией основного вещества до 1–5 %, что позволяет для некоторых

объектов получать по ряду примесей пределы обнаружения, не уступающие методу ИСП-МС.

Термодинамическое описание процесса концентрирования. Одно из достоинств метода концентрирования примесей отгонкой основы пробы — сравнительная простота термодинамического описания процесса, его термодинамического моделирования. Цель моделирования — объяснение и прогноз поведения тех примесей в сложных системах, для которых это трудно сделать на основании известных данных о давлениях паров основы, аналита и их возможных соединений. Наши процессы реализуются при атмосферном давлении или в условиях невысокого вакуума при температуре в несколько сотен градусов Цельсия. Это медленная так называемая квазиравновесная (или Релеевская) отгонка. Предложенные нами модели предполагают, что конденсированные фазы системы однородны по составу и находятся друг с другом и с газовой фазой в термодинамическом равновесии. Основой моделей является уравнение материального баланса для примеси [7].

Примером может служить модель поведения примеси при отгонке вещества в вакууме в присутствии его нелетучего оксида. С помощью этой модели изучено, например, поведение As в кадмии при отгонке кадмия в вакууме в присутствии CdO [8]. Установлено, что в конце процесса As переходит в газовую фазу как в виде элемента, так и в виде оксида и сохранить его в концентрате можно, используя неполную отгонку кадмия. Тот же эффект имеет место при отгонке галлия в виде летучего моноаммиаката трихлорида ($\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$): неполная отгонка основы пробы позволяет сохранить в галлии при отгонке его в виде $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ примеси Sn, Tl, Fe и Au [9]. Для АЭС анализа таких концентратов мы используем ДДП.

Объекты и методики их анализа. В настоящее время в аналитической лаборатории ИХХ СО РАН [10] разработаны и аттестованы комбинированные методики анализа приведенных ниже объектов.

Кремний и оксид кремния. Пробу растворяли в 10 мл концентрированной фтористоводородной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 7 мл деионизованной воды. Растворение проводили в закрытом фторопластовом стакане в термостате при 70–75 °С в течение 3–3.5 ч. Полученный раствор упаривали под ИК-лампой до объема ~50 мкл, при этом летучий фторид кремния отгонялся. К остатку добавляли 1 М азотную кислоту и выпол-

няли анализ ИСП-МС методом.

Германий. Пробу германия растворяли в смеси, состоящей из 15 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и 7 мл азотной кислоты (14.5 М). Растворение проводили в закрытом фторопластовом стакане в термостате при 70–75 °С в течение 3–3.5 ч. Полученный раствор упаривали под ИК-лампой до объема ~50 мкл, при этом летучий хлорид германия отгонялся. Остаток растворяли в 1 М азотной кислоте и выполняли анализ ИСП-МС методом.

Кадмий. Навеску кадмия (1–3 г) помещали в камеру для отгонки (рис. 1) и расплавляли в атмосфере аргона при температуре 340–360 °С. Затем камеру вакуумировали до 2 Па и отгоняли кадмий при той же температуре. Время отгонки составляло 1.5–2 ч. Остаток после отгонки растворяли в смеси концентрированных азотной и хлористоводородной кислот и выполняли анализ ДПТ-АЭС и ИСП-МС методами.

Теллур. Пробу теллура (1–3 г) помещали в камеру для отгонки. После расплавления пробы в атмосфере аргона при температуре 480–500 °С кратковременным напуском воздуха оксидировали поверхность расплава. Отгонку проводили при той же температуре в атмосфере аргона (давление 100 Па). Время отгонки теллура составляло 40–80 мин. Остаток растворяли в смеси концентрированных азотной и хлористоводородной кислот и выполняли анализ ИСП-МС и ДПТ-АЭС методами.

Цинк. Навески цинка помещали в кварцевые чашки на 40 мг графитового коллектора. Чашки помещали в камеру для отгонки, вакуумировали ($P=2$ –5 Па) и нагревали до температуры 200 °С в течение 30 мин для удаления влаги. Через вентиль-нагреватель реактор заполняли аргоном и нагревали до температуры ~450 °С. После расплавления цинка реактор откачивали до 2 Па и отсекали от вакуумного насоса. Отгонку вели в статическом вакууме при 450 °С. Время отгонки 2 г цинка не превышало 4 ч. Анализ концентрата примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

Селен. Отгонку селена выполняли в камере для вакуумной отгонки (рис. 1) при давлении 5–10 Па и температуре 310–320 °С на графитовом коллекторе. Навески селена массой ~1 г отгонялись за 40–50 мин. Анализ концентрата примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

Мышьяк. Навеску мышьяка в кварцевой чашке помещали в реактор, в который подавали очищенный сжатый воздух. Отгонку мышьяка в виде триоксида проводили при температуре

230 °С. По окончании отгонки в чашку приливали 0,05 мл 6 М соляной кислоты, переносили на графитовый коллектор и высушивали. Анализ концентрата выполняли ДПТ-АЭС методом.

Олово. Навески олова помещали в кварцевые чашки на 20 мг графитового коллектора, чашки — в кварцевый реактор, нагретый до 150 °С. В реактор подавали поток хлора, получаемый электролизом HCl, со скоростью 2—3 л/ч. Проба плавилась и оставалась в расплавленном состоянии в процессе отгонки. Образующийся хлорид олова уносился с потоком хлора. Время хлорирования и отгонки 1 г олова — 2,5—3 ч. Анализ графитового порошка с концентратом примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

Галлий. В кварцевую чашку, содержащую NH_4Cl , помещали пробу галлия и устанавливали в реактор. Нагревали реактор до 230 °С и продували гелием. Галлий взаимодействовал с хлоридом аммония с образованием летучего комплекса $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$. Для сохранения в концентрате ряда примесей проводили неполную отгонку галлия. По окончании отгонки концентрат растворяли смесью концентрированных азотной и соляной кислот, добавляли графитовый коллектор и высушивали. Содержание NaCl в концентрате — 15 %. Анализ концентрата выполняли ДДП-АЭС и ИСП-МС методами.

Оксид теллура. Для концентрирования примесей использовалось предварительное восстановление TeO_2 водородом, который получали электролизом 15 %-го раствора NaOH или брали из баллона. Восстановление TeO_2 можно проводить в реакторе (рис. 2) или непосредственно в установке для отгонки теллура. После восстановления теллур отгоняли в условиях, выбранных для элементарного теллура. Не всегда удается достаточно полно восстановить оксид теллура, поэтому в качестве источника возбуждения для АЭС анализа целесообразно использовать ДДП. Показано [11], что при этом содержание до 50 % TeO_2 в графитовом порошке не влияет на интенсивности аналитических линий. Концентрат смешивали с графитовым порошком, содержащим 30 % NaCl, в соотношении 1:1. При анализе концентрата методом ИСП-МС использовали 1 М раствор HNO_3 , разбавленный до содержания в нем теллура 0,1—0,05 %. Очевидно, что наиболее низкие пределы обнаружения в этом методом достигались при полном отделении теллура.

Оксид висмута. Отгонка оксида висмута основана на синтезе летучего трихлорида висмута ($t_{\text{кип}} = 439$ °С), который образуется при взаимо-

действии Bi_2O_3 с парами концентрированной соляной кислоты в реакторе. Основа пробы отгонялась полностью, остаток после отгонки смывали смесью концентрированных азотной и соляной кислот и выпаривали на графитовом порошке. Анализ графитового порошка с концентратом примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

Отметим, что неперенным условием получения правильного результата анализа любым методом является корректная постановка контрольного опыта.

Сопоставление метрологических характеристик разработанных методик. В табл. 2, 3 в качестве примера приведено сопоставление пределов обнаружения элементов-примесей в высокочистом теллуре и диоксиде теллура по результатам анализа контрольных проб с учетом спектральных наложений и загрязнений, вносимых с реактивами в процессе пробоподготовки. Видно, что наиболее низкие пределы обнаружения и максимальное количество определяемых элементов обеспечивают методы с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС (44 элемента с $C_{\text{min}} = n \cdot 10^{-7} — n \cdot 10^{-10}$ % мас.) и ИСП-АЭС (33 элемента с $C_{\text{min}} = n \cdot 10^{-7} — n \cdot 10^{-9}$ % мас.). Именно эти методы наиболее активно внедряются в практику работы аналитических лабораторий в последнее десятилетие. Их дальнейшее развитие и дополнение способами химической пробоподготовки, включающей стадию предварительного концентрирования микропримесей отгонкой основы пробы, представляется сегодня наиболее перспективным для аналитического обеспечения технологий глубокой очистки веществ и получения функциональных материалов на их основе.

В табл. 4 сопоставлены результаты анализа одной и той же пробы диоксида теллура всеми представленными здесь методами. Учитывая отсутствие стандартных образцов высокочистых материалов и случайную погрешность методов, которая на уровне концентраций $n \cdot 10^{-6} — n \cdot 10^{-7}$ % мас. достигает 20—30 %, можно уверенно констатировать хорошее совпадение результатов, подтверждающее их правильность.

Таким образом, предварительное концентрирование примесей в анализе чистых веществ позволяет существенно снизить пределы их обнаружения, особенно в сочетании с ИСП-МС. Несмотря на низкие абсолютные пределы обнаружения в этом методе ($10^{-12} — 10^{-13}$ г), для получения в многоэлементном анализе пределов обнаружения на уровне $10^{-8} — 10^{-9}$ % мас. необходимо предварительное концентрирование примесей.

Т а б л и ц а 2

Пределы обнаружения примесей в теллуре ($m_{\text{пробы}} = 1-2 \text{ г}$)*

C_{min} , % мас.	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС	ДПТ-АЭС
10^{-6}	Si, Ca Mg, Fe		Ir Hf, Ta, W Ca, Nb, Sb, La	Ta, W, Ir Hf Ba, Ca, Nb, Pt, Sb Au, Mo, La
10^{-7}	Al, Zn, Sn, Ti Cr, Ni, Ge	Ca, Na Mo, P Al	Au, Sn Ba, Fe, Pb, Pt In, Al, Co, Zn, Sc, Cr, Cd. Ga, In Ti, Pd, Bi, Cd, V Ga, Mg, Mo, Ni	Fe, Ti, Pd Al, Bi, Co, Cr, Sc Pb, Mg, Sn, Ni, V
10^{-8}	Mn, Bi V, Pt, Pb	Bi Cr, Pb, Zn, Ag Cu, Fe, K, Mg, Ni, B, Au	Mn, Be, Cu	Ag, Mn, Be, Cu, Zn
10^{-9}	Ba, Cd, Co W, Sb, Nb La, Ti PЗЭ	Co, Ga, In, Nb, Pd, Pt, Sb, Zr, As, Cd, Ti, V, Sr, Mn, Ba, Be, Li		
10^{-10}	Ga, Mo, Ag, Hf, Th Pd, Ir, Au Ta, U			

* Здесь и в табл. 2 жирным шрифтом выделены элементы, пределы обнаружения которых ограничены внесенными загрязнениями (по данным контрольного опыта) и спектральными наложениями.

Т а б л и ц а 3

Пределы обнаружения примесей в диоксиде теллура ($m_{\text{пробы}} = 1-2 \text{ г}$)*

C_{min} , % мас.	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС
10^{-6}	Si, Ca, Mg, Fe		Si, Ca, La, Ta, W Nb, Sb, Au, Ba, In Hf, Pb Pt, Al, Fe Sn, Zn, Sc Bi, Cr, Mo, Ni, V B, Cd, Co, Ti, Ge Be, Cu, Ga Mg Ag, Mn Y
10^{-7}	Al, Zn, Sn, Ti Cr, Ni, Ge	Ca Na	
10^{-8}	Mn, Bi, Cu V, Pt, Pb	Mo, P, Al Bi Cr, Pb Fe, Mn Cu, Mg, Ni, B Au	
10^{-9}	Ba, Cd, Co, W, Sb, PЗЭ Nb, La, Ti Ga, Mo, Ag Hf, Th, Pd, Ir Au, U, Ta	Cd, Co, V, Zn Ti, K Ag, Nb, Pd, Pt Sb As, Ga, In Li, Zr Ba, Be	

Т а б л и ц а 4

Содержание элементов-примесей в пробе диоксида теллура по результатам анализа, полученным разными методами (% мас.)

Элемент	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС	Элемент	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС
Ag	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mg	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Al	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Mn	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Au	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mo	$6 \cdot 10^{-6}$	—	$8 \cdot 10^{-6}$
Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ca	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Pb	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Cd	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Pt	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—
Co	$4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Sn	$4 \cdot 10^{-5}$	—	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	—	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Tl	$2 \cdot 10^{-8}$	—	—
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	W	$2 \cdot 10^{-7}$	—	—
Ga	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Zn	$8 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
In	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$				

При практически полном отделении основы пробы для нераспространенных примесей этим методом удается достигнуть пределов обнаружения, сопоставимых с пределами обнаружения в чистой воде — на уровне 10^{-11} — 10^{-10} % мас. и ниже. На несколько порядков величины более высокие пределы обнаружения (10^{-6} — 10^{-5} %) получаются для элементов в диапазоне масс 24—80 а.е.м. Важно, что концентрирование позволяет освободиться от матричного эффекта, снизить опасность отложения материала пробы на входных конусах масс-спектрометра и "эффект памяти", а также опасность наложения молекулярных ионов матричных элементов на линии аналитов.

Методы АЭС и МС дополняют друг друга и их параллельное использование для характеристики высокочистых веществ позволяет контролировать правильность анализа и определять элементы, аналитические линии которых в одном из методов испытывают спектральные наложения. Иначе говоря, благодаря многоэлементности и низким пределам обнаружения комбинация этих методов позволяет реализовать характеристику высокочистого вещества по примесному составу практически на все элементы таблицы Менделеева, кроме газообразующих и галогенов.

В работе принимали участие сотрудники Аналитической лаборатории Института неорганической химии СО РАН Л.Н. Комиссарова, Т.А. Чанышева, Н.П. Заксас, Е.В. Полякова, И.В. Николаева и Г.Л. Бухбиндер (Intertech Corporation).

РЕЗЮМЕ. Подано порівняльні дані аналітичних можливостей мас-спектрометричних і атомно-емісійних спектральних методів з різними плазменними джерелами збудження та йонізації (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ДДП-АЭС і ДДП-АЭС) для багатоелементного аналізу високочистих речовин з попереднім концентруванням мікродомішок.

SUMMARY. The analytical figures of merit of atomic emission and mass spectrometric methods (ICP-AES and ICP-MS, DC-Arc AES and Two Jet Arc Plasmotron AES) in combination with pre-concentration of microelements employed for ultra trace analysis of high purity substances were compared and contrasted.

1. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. -М.: Наука, 2003.
2. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. -М.: Наука, 1992.
3. Лабусов В.А., Попов В.И., Бехтерев А.В. и др. // Аналитика и контроль. -2005.
4. Энгельшт В.С., Урманбетов К.У., Жеенбаев Ж.Ж. // Заводск. лаборатория. -1976. -42, № 2. -С. 174—176.
5. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Заксас Н.П. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 3. -С. 273—279.
6. ГСО 7751-2000. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-24. УГТУ-УПИ. -Екатеринбург, 2000.
7. Шелпакова И.Р., Косяков В.И. // Аналитика и контроль. -1998. -№ 3-4. -С. 26—39.
8. Шелпакова И.Р., Бейзель Н.Ф., Косяков В.И. и др. // Высокочистые вещества. -1994. -№ 5. -С. 125—128.
9. Shelpakova I.R., Zaksas N.P., Komissarova L.N., Kovalevskij S.V. // J. Anal. At. Spectrom. -2002. -17, № 3. -P. 270—273.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
СО РАН, Новосибирск

Поступила 24.05.2005

УДК 541.183

В.И. Герда, Н.Г. Кобылинская, В.Н. Зайцев, В.Г. Ильин

СИНТЕЗ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ ТИПА MCM-41, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛАМИНАМИ

Методом золь-гель синтеза в присутствии ПАВ цетилтриметиламмоний бромида получены периодически упорядоченные мезопористые органокремнеземы (ПУМО) типа MCM-41 с различным содержанием алкил-аминных функциональных групп на внутренней поверхности мезопор и высокой степенью упорядоченности. Методами РФА, ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, сорбционных измерений по азоту, а также рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования изучены их состав, структурно-сорбционные характеристики и протолитические свойства.

Однородномезопористые упорядоченные кремнеземы различного типа (MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 и др.) как мезопористые молекулярные сита (ММС) представляют новое поколение материалов с уникальными свойствами, прежде всего это — большая удельная площадь поверхности (до 1600 м²/г) и размер пор, диаметр которых может составлять от 2 до 50 нм [1, 2]. Подобные материалы стали основой для создания новых катализаторов, сорбентов, датчиков и носителей для других молекул. Одним из важных путей варьирования их физических и химических свойств стало включение органических и неорганических компонентов на поверхности и внутри каналов мезопор, вследствие чего резко возрос интерес исследователей к синтезу и изучению свойств ММС. Между тем, изучены они недостаточно, хотя находят все большее применение [3, 4]. Поэтому необходим сравнительный анализ свойств этих материалов и ранее изученных, например, химически модифицированных кремнеземов (ХМК) [5—7]. В отличие от ММС и ХМК органofункционализированные ММС изучены крайне недостаточно [8], несмотря на то, что практически по всем физико-химическим параметрам они превосходят ХМК и в будущем смогут заменить их во многих областях практического использования [5].

В связи с этим мы попытались найти наиболее оптимальные условия синтеза периодически упорядоченных мезопористых органокремнеземов (ПУМО) типа MCM-41, которые харак-

теризуются высокой степенью упорядоченности пространственной структуры и содержат на внутренней поверхности мезопор алкиламинные функциональные группы $-(CH_2)_3X$ (где $X = -NH_2$, $-NH(CH_2)_2NH_2$), а также изучить их сорбционные характеристики и протолитические свойства в зависимости от природы и содержания функциональных групп. Кроме того, предполагалось провести сравнительный анализ протолитических свойств полученных ПУМО и ХМК, содержащих аналогичные ковалентно закрепленные алкиламинные группы.

ПУМО с различным содержанием алкиламинных групп получали методом золь-гель синтеза в присутствии ПАВ (одностадийного "one pot" синтеза, который позволяет достаточно гибко управлять составом и режимом обработки реакционной смеси (РС)). Варьируя условия синтеза (природу и соотношение реагентов, режим гелеобразования и обработки), относительно легко можно влиять на состав, строение и свойства конечных продуктов. Синтез проводили по усовершенствованной нами методике [9, 10] следующим образом. К раствору 2 г NaOH в 235 мл дистиллированной воды при перемешивании добавляли 4.4 г (или 7.35 г) цетилтриметиламмония бромида (CTMABr, Aldrich). После полного растворения CTMABr к полученному раствору при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке одновременно добавляли необходимые количества тетраэтилортосиликата (TEOS, Aldrich) и γ-амино-

пропилтриметоксисилана (APTMS, Aldrich) или этилендиамин-N'-пропилтриметоксисилана (EnPTMS, Aldrich). Мольные соотношения реагентов в РС приведены в табл. 1. РС продолжали перемешивать при комнатной температуре в течение 72 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и EtOH, сушили при температуре 80—100 °С. Затем осадок подвергали гидротермальной обработке в течение 72 ч при 100 °С, снова фильтровали и тщательно промывали сначала водой при комнатной температуре, а затем горячей водой и, наконец, EtOH. Конечный продукт, содержащий ПАВ, сушили при 80—100 °С. Дальнейшее удаление СТМАВг проводили перемешиванием суспензии твердого продукта (1 г) в 300 мл 1 М HCl в этиловом спирте при 80 °С в течение 6—8 ч, фильтровали и промывали EtOH. Для полного удаления ПАВ эту операцию повторяли еще 3 раза. Поскольку после обработки спиртовым раствором HCl пропиламинные функциональные группы находились в протонированном состо-

янии, то на последней стадии синтеза полученные вещества обрабатывали 0.05 М раствором триэтиламина в EtOH при перемешивании, фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой, а затем этанолом и высушивали в вакууме при 100 °С на протяжении 6—8 ч.

Кремнеземы с закрепленными пропиламинными $-(CH_2)_3NH_2$ и пропилендиаминовыми $-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ группами (Cr-NH₂ и A-En) получали путем обработки предварительно высушенных при 550 °С в течение 8 ч силикагеля (Cr) с $S_{уд}=200$ м²/г или аэросила A200 Merk (A) 5 %-м раствором соответствующего органотриалкоксисилана в безводном толуоле по методике [11, 12], используя 1.2-кратный избыток силана по отношению к концентрации изолированных силанольных групп.

Для характеристики полученных ПУМО использовали данные рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, адсорбционных измерений, pH-потенциометрического и кондуктометрического титрования. Дифрактограммы об-

Т а б л и ц а 1

Мольный состав реакционных смесей, использованных при синтезе ПУМО и результаты РФА

Образец	Компоненты и состав реакционной смеси (в молях)	Параметры РФА			
		hkl	2 Θ , град	d_{hkl} , нм	$A/W \cdot 10^{-3}$
1	0.12CTMABr : 0.5NaOH : 0.15APTMS : 0.85TEOS : 130H ₂ O		1.45	6.09	8
2	0.12CTMABr : 0.5NaOH : 0.06APTMS : 0.94TEOS : 130H ₂ O	—	1.65	5.35	75
		100	2.05	4.31	
		110	3.60	2.45	
		200	4.20	2.10	
3	0.12CTMABr : 0.5NaOH : 0.05APTMS : 0.95TEOS : 130H ₂ O	—	1.67	5.29	75
		100	2.00	4.42	
		110	3.67	2.41	
		200	4.25	2.08	
4	0.12CTMABr : 0.5NaOH : 0.10APTMS : 0.90TEOS : 130H ₂ O	210	5.50	1.61	60
		100	2.09	4.23	
		110	3.70	2.39	
		200	4.25	2.08	
5	0.20CTMABr : 0.5NaOH : 0.02APTMS : 0.98TEOS : 130H ₂ O	100	1.70	5.20	93
		110	3.00	2.95	
		200	3.40	2.60	
		210	4.55	1.94	
6	0.12CTMABr : 0.5NaOH : 0.10EnPTMS : 0.90TEOS : 130H ₂ O	100	1.45	6.09	37
		110	3.65	2.42	
7	0.20CTMABr : 0.5NaOH : 0.02EnPTMS : 0.98TEOS : 130H ₂ O	100	2.15	4.11	82
		110	3.75	2.36	
		200	4.00	2.21	
		210	6.15	1.44	

разцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматизированного CuK_α -излучения. Для оценки степени совершенства пространственной структуры синтезированных ПУМО наряду с числом, интенсивностью и разрешением основных рефлексов применяли, так же, как и в работе [13], параметр A/W , где A — интенсивность первого дифракционного рефлекса в условных единицах (соответствующего межплоскостному расстоянию d_{100}), W — ширина в градусах, измеренная на половине высоты рефлекса. ИК-спектры (в таблетках KBr) регистрировали на спектрофотометре с Фурье-преобразованием "Nicolett Nexus" в диапазоне частот 400—4000 см^{-1} . Изотермы адсорбции азота при 77.2 К для образцов, предварительно выдержанных в глубоком вакууме при 150 °С в течение 12 ч, проводили на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Удельную площадь поверхности $S_{\text{БЕТ}}$ рассчитывали методом БЕТ [14], а эффективный диаметр мезопор (D) определяли как максимум кривой распределения пор по размерам полученной при обработке десорбционной кривой методом ВЈН [15]. Полный объем пор ($V_{\text{пор}}$) оценивали из адсорбционной ветви изотермы, допуская, что поры заполнены конденсированным жидким адсорбтивом. Содержание алкиламинных функциональных групп определяли методом рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования. Титрование суспензий ПУМО и ХМК проводили методом одной навески, прибавляя 0.01 М раствор HCl к 0.2 г суспензии образца в 25 мл раствора NaCl с ионной силой, равной 0.1. Значения рН с точностью ± 0.005 измеряли на ионометре И-160М. Точку эквивалентности находили линейной экстраполяцией зависимости количества ионов водорода в растворе от количества прибавленной кислоты по методу Грана [16].

Кроме того, в данной работе для изучения протолитических свойств ПУМО и ХМК использовали методы как рН-потенциометрического, ранее хорошо зарекомендовавшего себя для изучения ХМК [7], так и кондуктометрического титрования. При кондуктометрическом титровании навеску образца 0.1—0.2 г замачивали в 25 мл бидистиллированной воды. Полученную суспензию выдерживали в сосуде Аррениуса не менее 24 ч до установления сорбционного равновесия, а непосредственно перед титрованием термостатировали в течение 0.5 ч при 20 °С и атмосферном давлении. Титрование проводили раствором 0.05 М HCl в сосуде Аррениуса с эле-

ктродами из нечерненной платиновой жести. Сопrotивление суспензии измеряли с помощью моста переменного тока Р-5058 при рабочей частоте 1 кГц. Зависимость удельной электропроводности раствора (κ) от концентрации кислоты $[\text{H}^+]$ находили по данным холостого опыта при титровании в присутствии нефункционализированного кремнезема. Эти данные использовали для определения количества связанной образцом кислоты (C_{HCl}^a , моль/г) по уравнению:

$$C_{\text{HCl}}^a = \frac{(C_{\text{HCl}} - [\text{H}^+]) \cdot V}{g},$$

где C_{HCl} — концентрация введенной кислоты, моль/л; V — суммарный объем введенной кислоты, мл; g — навеска образца, г.

Исходя из равновесных концентраций и количества связанной кислоты построены изотермы сорбции протонов на изученных образцах по данным рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования. Константы протонирования аминогрупп рассчитывали с помощью Excel-приложения CLINP [17].

Проведение серии синтезов в зависимости от соотношения реагентов в РС (табл. 1) при условии соблюдения других условий синтеза позволило выявить некоторые факты относительно структурно-сорбционных характеристик полученных ПУМО. На дифрактограммах почти всех образцов проявляются рефлексы (табл. 1), характерные для гексагональной мезофазы типа MCM-41 [1, 2], вместе с тем в области углов $2\Theta \approx 22^\circ$ имеется гало, типичное для аморфного кремнезема. Изменение соотношения реагентов в РС, увеличение или уменьшение количества ПАВ или АРТМС определенным образом влияет не только на концентрацию функциональных групп в ПУМО, но также на положение, число и интенсивность рефлексов. Анализ данных РФА синтезированных ПУМО в ряде случаев обнаруживает существенное увеличение d_{100} (от 4.23 до 6.09 нм) с ростом количества кремнийорганического прекурсора в РС, однако при этом степень совершенства пространственной структуры заметно снижается. Особенно это заметно для образца 1 (табл. 1). Значительно более совершенной пространственной структурой обладают образцы, полученные из РС, в которых содержание кремнийорганического прекурсора не превышает 0.1 моль из расчета на один моль общего количества кремнийсодержащих реагентов. В случае, когда РС содержит 0.12 моль СТМАВг и меньше 0.1 моль АРТМС (образцы

2, 3), по-видимому, образуется смесь двух мезофаз или, возможно, одна мезофаза бимодально пористого ПУМО. Если же количество ПАВ в РС увеличить с 0.12 до 0.2 моль (образец 5), то образуется одна мезофаза с очень высокой степенью совершенства пространственной структуры. По-видимому, это обусловлено особенностью строения мицелл ПАВ, размер и устойчивость к деформации которых зависит, прежде всего, от концентрации самого СТМАВг, состава РС и целого ряда других факторов. Однако необходимо более подробное и углубленное изучение с применением других дополнительных методов исследования, для того чтобы выяснить, что именно происходит в данном случае. Использование ЕпТМС в золь-гель синтезе вместо АРТМС в некоторой степени ухудшает упорядоченность мезофазы ПУМО (табл. 1, образцы 4–7), что обусловлено большей длиной алкилфункциональной группы, которая затрудняет формирование упорядоченной мезофазы.

Важную информацию о параметрах пористой структуры для некоторых синтезированных ПУМО нам удалось получить из обработки изотерм адсорбции азота (рис. 1, табл. 2). По классификации Брунауэра [18], они относятся к четвертому типу изотерм и характерны для мезопористых кремнезёмов типа МСМ-41 [15]. Особенностью изотерм является резкий подъем при $p/p_s \sim 0.3$ и незначительная петля гистерезиса вследствие капиллярной конденсации на стенках мезопор. Расчеты из изотерм ад/десорбции по азоту свидетельствуют, что полученные ПУМО имеют высокоразвитую удельную поверхность, значительный объем мезопор и однородные по размеру поры (табл. 2) и превосходят по этим параметрам ХМК. К сожалению, круг веществ,



Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов 2 (1) и 5 (2).

Т а б л и ц а 2

Сорбционные характеристики исследованных ПУМО

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм
2	660	0.54	2.9, 3.1
3	975	0.81	2.8
4	1280	1.17	2.9
5	835	1.18	3.6

для которых были проведены адсорбционные измерения, требует расширения, для того чтобы в более полной мере провести анализ влияния природы алкиламинных функциональных групп и их концентрации на структурно-сорбционные характеристики полученных ПУМО. Однако, несмотря на это, синтезированные и изученные образцы имеют достаточно хорошие характеристики как со стороны рентгенофазовых исследований, так и адсорбционных.

Все ИК-спектры для полученных нами ПУМО, функционализированных алкиламинными группами, практически не отличаются. Для таких органокремнезёмов в области 1040–1190 см⁻¹ находятся одна или две широкие интенсивные полосы поглощения с характерным высокочастотным плечом, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям силоксановой связи $\nu_{as}(\text{SiO})$, а при 800 см⁻¹ — одна полоса поглощения средней интенсивности $\nu_s(\text{SiO})$, что характерно для трехмерного каркаса силоксановых связей $\equiv\text{SiOSi}\equiv$. Наличие достаточно острой полосы при 960 см⁻¹ свидетельствует о присутствии $\equiv\text{SiOH}$ групп, основной вклад для которой принадлежит деформационным колебаниям именно $\equiv\text{SiOH}$ групп. К сожалению, полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{O-H})$ для $\equiv\text{SiOH}$ групп практически незаметны, поскольку в этой области также проявляются другие $\nu(\text{O-H})$ молекул адсорбированной воды, которые вместе образуют очень сложную систему Н-связей как между собой, так и с аминными функциональными группами, о чем свидетельствует набор достаточно широких перекрывающихся полос поглощения в области 3000–3650 см⁻¹ валентных колебаний $\nu(\text{O-H})$ и $\nu(\text{N-H})$. На присутствие молекул адсорбированной воды также указывают полосы средней интенсивности при 1635 см⁻¹. Кроме того, в области 2800–3000 см⁻¹ четко идентифицируются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний С-Н связей спейсорных пропиловых звень-

Таблица 3

Содержание функциональных алкиламинных групп и константы протонирования в ПУМО и ХМК

Образец	Концентрация групп, C_L , ммоль/г		СОЕ, ммоль/г	Концентрация групп, ммоль/м ²	Константы протонирования	
	Потенциометрия	Кондуктометрия			pK_1	pK_2
1	0.83 ± 0.02	0.83 ± 0.01	0.85	—	6.97 ± 0.06	2.83 ± 0.06
2	0.62 ± 0.02	0.59 ± 0.01	0.61	0.94	6.85 ± 0.06	2.91 ± 0.06
3	0.55 ± 0.02	0.54 ± 0.01	0.55	0.56	6.75 ± 0.06	3.15 ± 0.06
4	0.76 ± 0.02	0.72 ± 0.01	0.77	0.54	6.79 ± 0.06	2.99 ± 0.06
5	0.54 ± 0.02	0.53 ± 0.01	0.54	0.61	6.73 ± 0.06	3.04 ± 0.06
Cr-NH ₂	0.25 ± 0.02	0.25 ± 0.01	0.25	1.25	7.5 ± 0.06	3.06 ± 0.06
6	0.475 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.47	—	7.01 ± 0.06	3.17 ± 0.06
7	0.425 ± 0.02	0.41 ± 0.01	0.42	—	7.41 ± 0.06	3.11 ± 0.06
A-En	0.16 ± 0.02	0.155 ± 0.01	0.16	0.8	6.31 ± 0.06	2.91 ± 0.06

ев, а в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается одна, а иногда две полосы поглощения, которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям алкиламинных групп и их протонированным формам ($\delta(RNH_2)$ и $\delta(RNH_3^+)$).

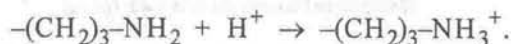
Синтезированные нами ПУМО с пропиламинными группами содержат от 0.54 до 0.85 ммоль/г функциональных групп (табл. 3). При этом концентрации функциональных групп для каждого из образцов, полученные с помощью рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования, сопоставимы и находятся в пределах ошибки. Сравнительный анализ содержания функциональных групп для полученных образцов ПУМО позволил установить, что во время золь-гель синтеза таких веществ не весь кремнийорганический реагент встраивается в кремнеземный каркас, а только его определенное количество (табл. 3). Так, если в РС мольное соотношение АРТМС : TEOS составляет 0.1:0.9, то содержание пропиламинных групп в конечном продукте равно $0.72\text{--}0.76$ ммоль/г. Однако, если в РС добавить в 5 раз меньшее количество органосилоксана (АРТМС : TEOS = 0.02:0.98), то концентрация таких функциональных групп будет равна $0.53\text{--}0.54$ ммоль/г. В данном случае концентрации отличаются не более чем в 1.4 раза. Подобный результат получен и для этилендиаминных ПУМО — увеличение количества EnPTMS в РС в 5 раз приводит к еще меньшему возрастанию концентрации пропилендиаминных групп всего на 12 %. Поэтому при синтезе таких веществ с относительно высоким содержанием

функциональных групп нет необходимости в значительном увеличении доли органосилоксана в РС. Во-первых, это, как показывают результаты РФА (табл. 1), приводит к ухудшению упорядоченности мезофазы ПУМО, а, во-вторых, концентрация функциональных групп в конечном продукте существенно не возрастает.

Ранее титриметрические методы широко использовались для определения количества функциональных групп на модифицированных неорганических носителях и достаточно хорошо зарекомендовали себя [5, 7, 17]. Наибольшее распространение полу-

чили методы кислотно-основного потенциометрического и кондуктометрического титрования, взаимодополняющие друг друга. При этом метод рН-потенциометрии доступен, многократно проверен и достаточно прост в исполнении, а кондуктометрии — более чувствительный, избирательный и надежный. Поэтому применение этих методов, по нашему мнению, позволит наиболее точно определить количество алкиламинов, закрепленных на внутренней поверхности мезопор, и корректно изучить их протолитические свойства.

Влияние концентрации ионов водорода при титровании аминогрупп кислотой на величину рН и удельной электропроводности приведено на рис. 2. Как видно из рисунка, кривая 1 кондуктометрического титрования имеет излом. Такой вид кривой характерен для титрования слабых оснований сильной кислотой [19]. В данном случае до достижения точки эквивалентности электропроводность суспензии изменяется мало, а затем возрастает пропорционально количеству введенной кислоты. Экспериментально наблюдаемую зависимость χ от $v(HCl)$ можно легко объяснить следующим образом. Прибавленная к суспензии образца 1 кислота хемосорбируется, взаимодействуя с закрепленными на поверхности аминпропильными группами по реакции:



Протоны фиксируются на основных центрах адсорбции и существенно не влияют на электро-

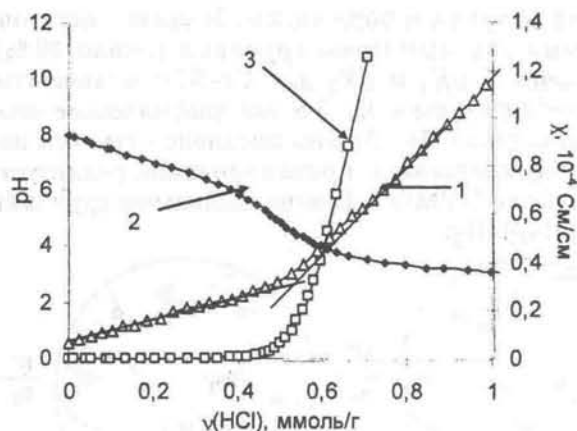


Рис. 2. Кривые кондуктометрического (1), потенциометрического (2) титрования образца 5 и обработка кривой рН-метрического титрования по методу Грана (3).

проводность суспензии, которая практически не изменяется вплоть до достижения точки эквивалентности (рис. 2, кривая 1). При дальнейшем добавлении кислоты она накапливается в растворе, резко увеличивая его электропроводность. В отличие от кривой кондуктометрического титрования кривая рН-потенциометрического титрования (рис. 2, кривая 2) имеет несколько перегибов, что может указывать на присутствие нескольких типов функциональных групп, различающихся по основности [5]. Но перегибы на кривой титрования выражены нечетко, что затрудняет определение точки эквивалентности. Для ее нахождения кривую титрования удобно обработать по методу Грана [16]. Такое представление кривой (рис. 2, кривая 3) позволяет определить общее количество основных центров для всех изученных ПУМО и ХМК. Рассчитанные по данным кондуктометрического и рН-потенциометрического титрования концентрации функциональных групп приведены в табл. 3.

Из данных рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования ПУМО были построены изотермы адсорбции (рис. 3), кривые которых имеют существенные различия, хотя обе относятся к L-форме. Кривые, полученные на основании кондуктометрических измерений, в отличие от рН-потенциометрических имеют выраженный перегиб. Расчет сорбционной емкости по изотермам показал, что она соответствует концентрации функциональных групп (табл. 3). Это согласуется с ранее полученными результатами для ХМК [7], что может свидетельствовать о взаимодействии соляной кислоты с амина-

пропильными группами ПУМО без разрушения органокремнеземной матрицы.

Одним из основных моментов в исследовании кислотно-основных свойств является изучение протолитических равновесий и поиск соответствующих констант. Известно [17], что протолитические свойства функциональных групп, ковалентно связанных с матрицей кремнезема, по сравнению с их аналогами в растворе существенно отличаются. Процессы протонирования функциональных групп на носителе, независимо от того, это кремнезем, цеолит или ММС, проходят значительно сложнее, чем в гомогенной среде. Можно назвать много причин, оказывающих влияние на протолитические свойства функциональных групп, ковалентно связанных с неорганической кремнеземной матрицей. Среди них топография, геометрия и плотность размещения функциональных групп на поверхности (кластерное или равномерное), влияние остаточных силанольных групп, энергетическая неоднородность поверхности, уменьшение степени свободы ковалентно закрепленных функциональных групп. Такое количество факторов, влияющих на протолитические равновесия, свидетельствует о сложности их изучения, но необходимость поиска информации о них не вызывает сомнений.

Протолитические свойства ПУМО и ХМК были изучены на основании данных рН-потенциометрического титрования. Значения констант протонизации рассчитаны с учетом кинетических особенностей взаимодействий функциональных алкиламинов с кислотой и факторов, влияющих на ошибки эксперимента (табл. 3) [17]. Первое, на что можно обратить внимание, это уменьшение основности функциональных алкиламинов по сравнению с аналогичными в

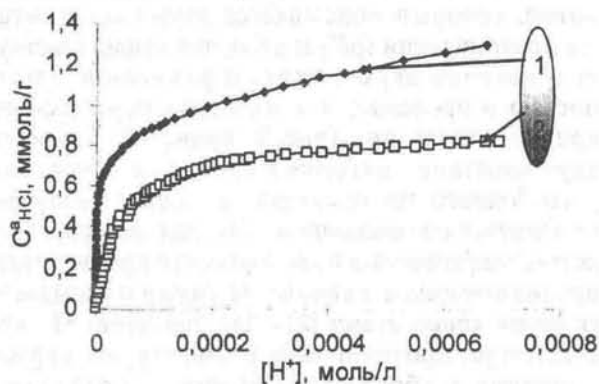
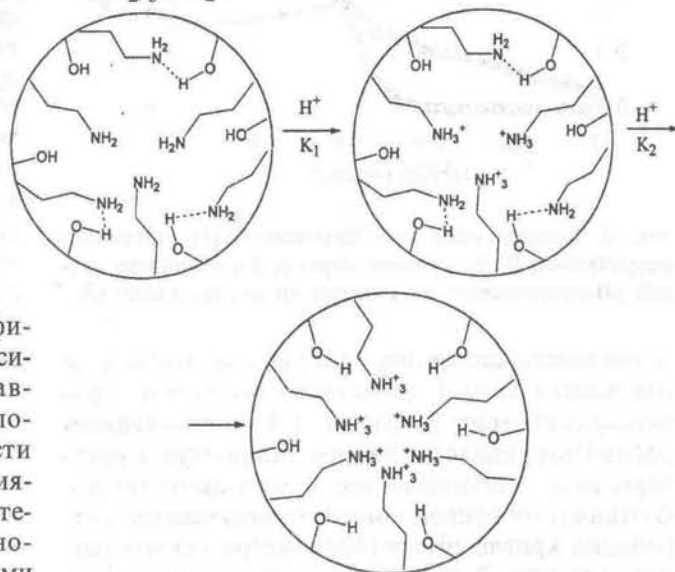


Рис. 3. Изотермы адсорбции для образца 4, полученные по данным рН-потенциометрического (1) и кондуктометрического (2) титрования.

растворе. На это указывают значения логарифмов констант протонизации аминогрупп на изученных образцах, имеющие меньшие величины (от 6.73 до 6.97 для pK_1 и от 2.83 до 3.15 для pK_2) по сравнению с pK пропиламина в растворе, равным 10.74 [20]. Если сравнить с аналогом на ХМК (Cg-NH_2), то для ПУМО основность аминопропильных групп меньше, чем для ХМК. В то же время основность функциональных пропилендиаминных групп в ПУМО несколько больше по сравнению с аналогичными группами в А-Еп (табл. 3). Это может быть объяснено как относительно большим размером пор ПУМО (табл. 2), так и меньшей плотностью функциональных групп, размещенных на поверхности мезопор (табл. 3), несмотря на их большую концентрацию в ПУМО по сравнению с ХМК. Кроме того, для ХМК, которые обычно получают модифицированием кремнезема органотриалкоксиланами, в большинстве случаев присуще неравномерное (островковое или кластерное) расположение закрепленных групп на поверхности кремнезема. При этом возможно взаимное влияние соседних аминогрупп через сложную систему Н-связей между закрепленными аминогруппами, силанольными группами и молекулами воды. В случае же с ПУМО, полученными посредством золь-гель синтеза, по-видимому, функциональные группы распределяются на поверхности мезопор более равномерно и, поскольку плотность их размещения на единицу поверхности меньше, их взаимное влияние практически нивелируется.

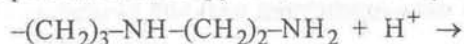
Другая особенность протонизации функциональных групп — двухстадийный процесс взаимодействия монодентатного алкиламина с кислотой, который описывается двумя константами протонизации (pK_1 и pK_2), что свидетельствует о наличии двух центров с различной основностью и проявляется в виде двух перегибов на кривой титрования (рис. 2, кривая 2). Наличие двух констант протонирования, а не одной, как у свободного пропиламина в водном растворе, не является неожиданным. Так, для аминов, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема, протолитическое равновесие также описывается двумя константами [21—24]. Значению pK_1 соответствует протонирование аминогрупп, не участвующих в образовании Н-связей с силанольными группами (их около 60 %) или же образующих слабые Н-связи с молекулами адсорбированной воды, а pK_2 — аминогрупп, находящихся непосредственно у поверхности кремнезем-

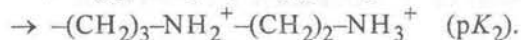
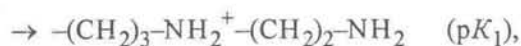
ной матрицы и образующих Н-связи с остаточными силанольными группами (около 40 %). Значения pK_1 и pK_2 для Cg-NH_2 отличаются приблизительно на 3.5 логарифмические единицы (табл. 3). Можно предположить, что подобный механизм протонирования реализуется и для ПУМО с функциональными группами $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$:



Сравнительный анализ констант pK_1 и концентраций функциональных групп, характеризующих количество групп на единицу поверхности (C_L , моль/м²) для ПУМО с пропиламинными группами (табл. 3), позволил установить между ними прямую корреляцию, которая может быть описана следующим аппроксимационным уравнением: $pK_1 = 0.27 \cdot C_L + 6.6$. Ранее для ХМК также была обнаружена линейная зависимость между pK_1 и плотностью закрепленных первичных аминов на поверхности кремнезема [17]. К сожалению, для вторичных аминов подобный корреляционный анализ из-за ограниченного числа синтезированных образцов ПУМО с пропилендиаминными группами провести не удастся. Хотя такой анализ для ХМК с такими же привитыми группами проводился и было установлено, что, в отличие от pK_1 , величины констант pK_2 не зависят от концентрации закрепленных групп [25].

Наличие двух констант протонизации у образцов с закрепленными этилендиаминными группами свидетельствует о ступенчатом характере присоединения протонов. Сначала протонируется вторичная аминогруппа, а затем первичная:





Как и в случае с $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, закрепление на поверхности снижает основность $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ по сравнению с незакрепленным ($\text{p}K_1=10.04$ и $\text{p}K_2=7.22$ [26]) на 3 логарифмические единицы.

Таким образом, в данной работе на основании ранее разработанной методики [9] были синтезированы ПУМО с высокой степенью упорядоченности и различным содержанием алкил-аминных функциональных групп на внутренней поверхности мезопор, исследованы их структурно-сорбционные и протолитические свойства. Также проведен сравнительный анализ ПУМО с аналогичными ХМК. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии строения кремнеземной матрицы на протолитические свойства этих веществ и в дальнейшем позволяют целенаправленно получать новые материалы на основе ПУМО.

РЕЗЮМЕ. Методом золь-гель синтезу в присутності цетилтриметиламоній броміду одержані періодично впорядковані мезопористі органокремнеземи (ПВМО) типу MCM-41 із різним вмістом алкіламініх функціональних груп на внутрішній поверхні мезопор і високим ступенем впорядкованості. Методами РФА, ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, сорбційних вимірювань по нітрогену, а також рН-потенціометричного та кондуктометричного титрування вивчено їх склад, структурно-сорбційні характеристики та протолітичні властивості.

SUMMARY. Periodically ordered mesoporous organosilicas (POMO) with MCM-41-type architectures and different contents of alkylamine functional groups on the inner surface of mesopores with fine ordering have been obtained by sol-gel method with cetyltrimethylammonium bromide as surfactant. Their composition, structurally-sorption characteristic and protolytic properties were determined using XRD, Fourier transform infrared spectroscopy, N_2 sorptometry, pH-potentiometric and conductometric titration. It was demonstrated that these materials are characterized by large pore volume and specific surface area in comparison with chemically modified silica (CMS).

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Beck J.S. // *Nature*. -1992. -359. -P. 710.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1992. -114, № 27. -P. 10834—10843.
3. Trong O. D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliguine S. // *Appl. Catal. A: General*. -2001. -222. -P. 299—357.
4. Asefa T., Yoshina-Ishii C., MacLachlan J., Ozin G.A. // *J. Mater. Chem.* -2000. -10. -P. 1751—1755.
5. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2003.
6. Тертых В.А., Белякова Л.А. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. -К.: Наук. думка, 1991.
7. Зайцев В.Н. *Комплексообразующие кремнеземи: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности*. -Харьков: Фолио, 1997.
8. Stein A., Melde B.J., Scroden R.C. // *Adv. Mater.* -2000. -12, №19. -P. 1403—1419.
9. *Пат. 62330А* України. -Опубл. 15.12.2003.
10. Burkett S.L., Sims S.D., Mann S. // *Chem. Commun.* -1996. -№11. -P. 1367, 1368.
11. Jaroniec C.P., Gilpin R.K., Jaroniec M. // *J. Phys. Chem. B*. -1997. -101. -P. 6861—6866.
12. Зайцев В.М., Олійник В.Д., Скопенко В.В. // *Укр. хім. журн.* -1999. -65, № 2. -С. 81—84.
13. Cheng C.F., He H., Zhou W., Klinowski J. // *Chem. Phys. Lett.* -1995. -244. -P. 117.
14. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. -М.: Мир, 1970.
15. Storck S., Bretiger H., Maier W.F. // *Appl. Catal., A: General*. -1998. -174. -P. 137—146.
16. *Физико-химические методы анализа* / Под ред. В.Б. Алесковского. -Л.: Химия, 1988.
17. Холин Ю.В. *Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения*. -Харьков: Фолио, 2000.
18. Brunauer S., Deming L.S., Teller E. // *Amer. Chem. Soc.* -1942. -62. -P. 1723.
19. Худякова Т.А., Крешков А.П. *Кондуктометрический метод анализа*. -М.: Высш. шк., 1975.
20. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. -Vol. 1—5. -New York; London: Plenum Press, 1974—1983.
21. Etienne M., Walcarius A. // *Talanta*. -2003. -59. -P. 1173—1188.
22. Зайцев В.М., Печений О.Б., Олійник В.Д., Бударин В.Л. // *Вісн. Київськ. ун-ту*. -1998. -Вип. 35. -С. 34—39.
23. Zaitsev V.N., Oleynik V.D. // *J. Adsorption Science & Technology*. -1999. -17, № 1. -P. 65—71.
24. Oleynik V.D., Budarin V.L., Zaitsev V.N. // *Functional materials*. -2000. -7. № 4(2). -P. 855—858.
25. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. // *Журн. физ. химии*. -1996. -70, № 6. -С. 1101—1107.
26. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. -Vol. 1—5. -New York; London: Plenum Press, 1974—1983.

Поступила 06.06.2005

ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Проаналізовано можливість використання потенціометричних сенсорів на базі плівкових йон-селективних електродів для йонометричного визначення полікатионів у розчині. Розглянуто морфологію поверхні плівкових мембран в залежності від протийона йонообмінника. Наведено коефіцієнти селективності запропонованих йон-селективних електродів, визначені методом фіксованого заважаючого йона.

Нині синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) широко використовуються в промисловості та в повсякденному житті. Внаслідок цього вони стали одними з головних забруднювачів гідросфери. Через здатність проникати крізь ґрунтовий шар СПАР легко потрапляють у водоймища, стічні та підземні води. СПАР переводять у дрібнодисперсне становище рідкі та тверді забруднюючі речовини — нафтопродукти, масла, пестициди, хлорорганічні сполуки тощо. Самі по собі СПАР не є токсикантами, але продукти їх трансформації можуть бути токсичними. Крім того, СПАР спрощують проникнення в живі організми інших речовин, підсилюючи їх біологічний вплив. Отже, контроль вмісту СПАР у техногенних та природних водах є одним з актуальних завдань сучасної аналітичної хімії.

Окреме місце серед СПАР займають полімерні речовини, аналіз яких ускладнюється через труднощі визначення стану та структури полімерної речовини в розчині. Якщо мономерні ланки полімерного ланцюга мають йоногенні бокові групи, макромолекули набувають характерних електростатичних, конфігураційних та гідродинамічних властивостей. Такі полімери називають поліелектролітами. В залежності від складу поліелектроліти мають катіоноактивні або аніоноактивні групи. Катіоноактивні поліелектроліти характеризуються тим, що їх поверхнева активність обумовлюється катіонами, що утворюються у водних розчинах. Серед катіоноактивних речовин найбільш представлені аміни та четвертинні солі амонію.

Досить перспективними з нашої точки зору для визначення вмісту полімерних СПАР у розчинах є використання хімічних сенсорів. Хімічний сенсор — це пристрій, що вибірково реагує на певний хімічний об'єкт за наявності хімічної реакції, і який можна використовувати для кількісного визначення аналіту. Будь-який хімічний сенсор складається з двох компонентів — блоку, в якому саме і відбувається хімічна реакція,

та перетворювача (трансд'юсера). За типом перетворювача найбільшого розвитку набули електрохімічні сенсори, а саме потенціометричні, тобто йон-селективні електроди (ЙСЕ) або йон-селективні польові транзистори (ЙСПТ) [1]. Потенціометричні сенсори здебільшого використовують для діагностики, тобто для перевірки відповідності об'єкта певним запропонованим вимогам [2].

Обмеження використання потенціометричних сенсорів в аналізі полімерних ПАР обумовлені труднощами у виготовленні йон-селективного електрода, оборотного до СПАР, але в наш час можливість йонометричного визначення органічних сполук, які містять четвертинний азот, доведена і досить розповсюджена [3].

Для діагностики вмісту полімерних катіонних ПАР виготовлені йон-селективні мембранні електроди. Досліджувались поліелектроліти, що містили четвертинний азот: полісульфонілпиперидинілметилєнгідроксид (ПСПМГ), $M_r=2500$; полігексаметилєнгуанідін (ПГМГ), $M_r=5000$, та полівінілпірролідон (ПВПД), $M_r=10000$.

При йонометричних визначеннях зазначених вище поліелектролітів за аналітичний сигнал використовували різницю потенціалів гальванічного елементу, складеного з індикаторного електрода та електрода порівняння, занурених у досліджуваній розчин. Електродом порівняння служив хлоридсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ, заповнений 0.1 М розчином KCl, в якості індикаторного використовували виготовлений мембранний йонселективний електрод з контактною частиною ЭВ-Вг-01. Як внутрішній для ЙСЕ використовували розчини відповідного поліелектроліту концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ г/л. Різницю потенціалів гальванічного елементу вимірювали за допомогою йономіру ЕВ-74.

Мембрану ЙСЕ синтезували за стандартною методикою [4] на основі полівінілхлориду з використанням дибутилфталату як пластифікатора. В якості йонообмінника при виготовленні мембран ЙСЕ застосовували йонні асоціати полі-

електролітів з неорганічними та органічними протійонами. Йонні асоціати готували шляхом зливання певних об'ємів водних розчинів полімерів та розчинів $K_2[HgI_4]$, KBF_4 , молібдофосфорної кислоти (МФК) та органічних барвників бромфенолового синього (БФС), фенолового червоного (ФЧ), стильбазо (СБ), магнезону (МГ), тропеолінів (Тр0, Тр00, Тр000), бриліантового жовтого (БЖ) у відповідних співвідношеннях. Одержані асоціати висушували при кімнатній температурі та розчиняли у пластифікаторі при синтезі мембрани.

Досліджено вплив вмісту йонообмінника в мембрані та рН одержання асоціатів на електродні характеристики ЙСЕ. Встановлено, що вміст йонообмінника в інтервалі від 0.10 до 2.50 % по відношенню до маси мембрани суттєво не впливає на динамічний потенціал методу, але крутизна електродної функції збільшується із зменшенням вмісту ЕАР у мембрані. Такий вплив, безумовно, пов'язаний із часом встановлення рівноваги обміну розчин — мембрана. Збільшення рН одержання асоціатів до 6 одиниць приводило до зменшення динамічного діапазону методу на 1.0—1.5 декади, але при цьому крутизна електродної функції збільшувалась на 5—10 %. Встановлено, що підвищення кислотності стандартних розчинів суттєво зменшує крутизну електродної функції.

Для підвищення йонної сили стандартні розчини готували на фоні 0.1 М розчину сильного електроліту. В якості фонових були випробувані розчини $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 . Встановлено, що присутність розчину $NaCl$ підсилює аналітичний сигнал запропонованих ЙСЕ — не менше, ніж на декаду розширює динамічний діапазон методу та збільшує крутизну електродної функції на 25 %.

Час життя синтезованих мембран становив 60—90 діб. Мембрани, які використовували після 90-добового зберігання, мали електродні характеристики, аналогічні свіжоотриманим. Після 120—130 вимірювань крутизна електродної функції ЙСЕ зменшувалась наполовину, що, можливо, спричинялось вимиванням ЕАР з мембрани та набуханням полімерної матриці мембрани. Отже, після такого числа вимірювань виникала необхідність замінити мембрану електрода.

Встановлено, що динамічний діапазон методу складає 4—6 декад, а крутизна електродної функції розроблених електродів не перевищує 15—30 мВ/декаду. Одержані значення крутизни електродних функцій пов'язані з процесом полі-

електричного набухання молекул у розчинах і визначаються формою та реакційною здатністю полікатіону.

В основі дії плівкових мембран лежать загальні принципи формування потенціалу йон-селективного електрода або потенціометричного сенсора. Механізм відгуку мембрани залежить від процесу розділення зарядів відносно межі розділу фаз розчин—мембрана, необхідною умовою якого є рівноважна реакція обміну визначуваного йона з комплексоутворюючим реагентом або йонообмінником. Саме рівновага обміну на межі розділу фаз і визначає селективність електрода. Для йон-селективних електродів потенціал-визначуваними є такі йони, які переносять найбільшу кількість зарядів через межу розділу [1, 2].

Вважається, що кінетичний фактор відіграє вторинну роль у формуванні електродної селективності мембранних електродів, і більшість дослідників розглядає саме рівноважну складову потенціалу. Вкрай складно визначити кількісний вклад кінетичного фактора у величину коефіцієнта електродної селективності і навіть якісно оцінити ступінь впливу цього фактора на селективність мембрани [3]. Однак роль дифузійної складової мембранного потенціалу суттєво зростає у випадку формування потенціалу електрода з плівковою полівінілхлоридною мембраною, оборотного до водорозчинних полікатіонів, рухливість яких в матриці мембрани і, відповідно, здатність до йонного обміну суттєво залежить від розмірів та форми полікатіона. Зрозуміло, що саме можливість транспорту полікатіона в матриці мембрани і визначає можливість селективного поглинання такого полікатіона мембраною, а, отже, і можливість виготовлення мембранного електрода, селективного до полікатіонів.

У загальному випадку полікатіон в розчині існує у вигляді трьохмірних макромолекулярних ланцюгів, поєднаних між собою містковими зв'язками. У відповідності з принципом "вільного" обертання в молекулі відбувається безперервне внутрішнє обертання з існуванням, крім граничних цис- і транс-форм (кут обертання 180°), багатьох проміжних конформацій. Крім того, на конформацію полімеру суттєво впливають молекули розчинника та сусідні молекули, які внаслідок взаємодії збільшують або зменшують взаємне відштовхування (притягання), якщо молекула є досить гнучкою. Прагнення молекули до зменшення своєї поверхні приводить до того, що вона утворює клубок або глобулу [5]. Форма клубка частіше відрізняється від сферичної вна-

слідок обмеженої гнучкості ланцюга. Рухливість таких глобул у мембрані визначається проникливістю самої полімерної матриці, що, безумовно, пов'язане з її структурою.

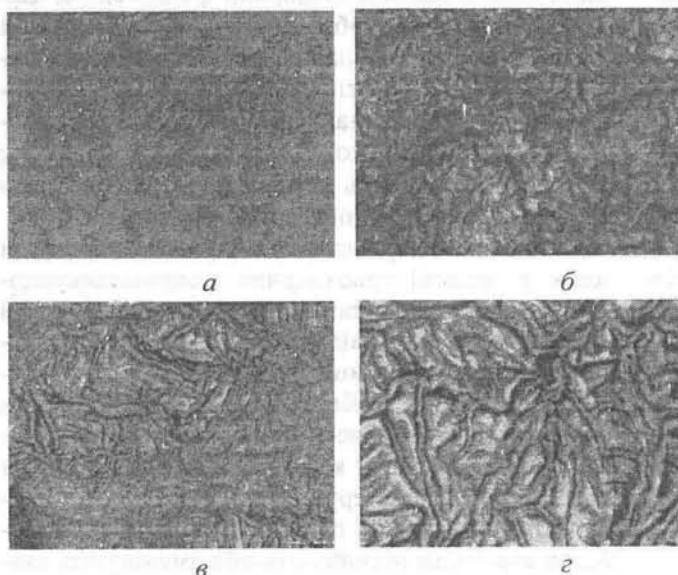
Полівінілхлоридна сенсорна мембрана є пластифікованою плівкою товщиною до 5 мм. Полівінілхлорид, як і деякі полімери, здатний в залежності від умов полімеризації утворювати як аморфні, так і кристалічні структури. Частіше плівка полімеру містить кристалічні ділянки, розташовані не хаотично, а в певному порядку з утворенням деякої текстури [5]. Введення в полівінілхлорид на стадії полімеризації йонних асоціатів досить великих за розміром та складних за формою утворень, безумовно, має привести до зміни структури полімерної матриці мембрани. При цьому на структуру мають впливати вміст йонообмінника в мембрані, а також розміри асоціатів, що визначаються розмірами полікатіонів, тобто їх молекулярною масою. При вмісті йонообмінника до 1 % за масою асоціати в більшості випадків повністю розчиняються у мембранному розчиннику, і механізм формування потенціалу на межі розділу фаз визначається екстракційними процесами. Класичні мембрани за Пунгором [1] містять більше 50 % за масою йонообмінника і їх можна розглядати як композиційний матеріал на основі полімерного зв'язуючого. Найбільш дос-

тупним способом оцінки змін структури полімерної матриці ми вважаємо дослідження морфології поверхні полівінілхлоридних плівкових мембран.

Досліджено морфологію поверхні ($\times 200$) плівкових полівінілхлоридних мембран, що містили як йонообмінник асоціати полікатіонів з неорганічними і органічними протийонами. Встановлено, що введення йонообмінника в полівінілхлоридну матрицю приводить до збільшення текстурованості матриці мембрани при вмісті йонообмінника до 5 % за масою (рисунок).

На рисунку видно, що плівка чистого полівінілхлориду має окремі кристалоподібні ділянки з дрібним розміром кристалітів (назвемо їх так за аналогією із структурою реального кристала). Введення в полімерну матрицю йонообмінника приводить до збільшення внутрішніх напруг [5] у полімерній плівці. До того ж, чим більша частинка агрегату, тобто чим більша молекулярна маса полікатіону в асоціаті, тим вищі такі напруги, і тим крупніші розміри кристалітів. Збільшення внутрішніх напруг у плівці має привести до збільшення кількості пор у матриці, полегшення транспорту полікатіона в мембрані та, відповідно, прискорення йонного обміну розчин—мембрана. Тим більше, що за теорією фіксованих зарядів [3] частинки йонообмінника розташовуються впродовж ділянок з найбільшими напругами.

Можна припустити, що чим більша молекулярна маса полікатіона, тим більше пор у матеріалі мембрани і тим скоріше встановлюється рівноважний потенціал йон-селективного електрода. Однак ми не встановили прямої кореляції між молекулярною масою визначуваного полікатіона та величиною і часом відгуку електрода. При дослідженні сенсорних мембран на полікатіони з середньою молекулярною масою до 10000 ± 2000 встановлено, що час їх відгуку і величина потенціалу практично не змінювалася у порівнянні з мембранами для полікатіонів з меншою молекулярною масою. Можливо, при використанні технології виготовлення полімерної мембрани існує певний її граничний структурний стан, і полікатіони з досить великою молекулярною масою вже не мають необхідної рухливості в одержаній мембрані. В такому випадку для виготовлення сенсорів на полікатіони з $M_p > 10000 \pm 2000$ необхідно використовувати інші методи виготовлення полівінілхлоридних мембран.



Морфологія поверхні полівінілхлоридних мембран для потенціометричних сенсорів: без введення йонообмінника (а), з введенням йонообмінника, що містить полікатіон з різними протийонами (б — стильбазо, в — бриліантовий жовтий, г — бромфеноловий синій). $\times 200$.

Оскільки в процесі хімічної діагностики найважливішою є селективність використаних пристроїв, то зрозумілою була необхідність оцінити коефіцієнти селективності ЙСЕ. Коефіцієнти селективності виготовлених ЙСЕ розраховували за методом фіксованого заважаючого йона, який базується на вимірюванні потенціалу ЙСЕ у змішаних розчинах з фіксованою концентрацією заважаючого йона [4]. Як заважаючі використовували полімерну речовину і синтетичні миючі засоби (СМЗ) Лотос та ОМО, до складу яких входять ПАР катіонного типу. Дослідження проводили для серії розчинів $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^0$ г/л у 0.09 г/л розчинах заважаючих речовин (ПСПМГ, ПВПД, ПГМГ та СМЗ). СМЗ Лотос та ОМО були обрані як найрозповсюдженіші у стічних водах міст України (таблиця).

РЕЗЮМЕ. Проведено йонометричні визначення вмісту полікатіонів у модельних розчинах з використанням виготовлених ЙСЕ. Встановлено, що значення S_r для ЙСЕ не перевищувало 0.08, що підтверджує можливість використання запропонованих ЙСЕ для хімічної діагностики поліелектролітів у водних розчинах під час екологічного моніторингу.

SUMMARY. For diagnostics of the cation polymeric SAS contents with average molecular weight less than 10000 ion-selective electrodes with a film membrane on the basis of polyvinyl chloride are offered. As opposed ion of ion-exchanger both inorganic complex anions and organic dyes are used. The membrane structure and solution ionic force influence on electrode characteristics of the

Електродні характеристики виготовлених ЙСЕ

Склад йонообмінника	Крутизна ЕФ, мВ/дек	Динамічний діапазон	Коефіцієнти селективності
ПСПМГ : СБ	23.9	10^{-6} — 10^{-2}	$K_{\text{ПСПМГ/СМЗ}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : МГ	15.2	10^{-6} — 10^0	$K_{\text{ПСПМГ/СМЗ}} = 1.8 \cdot 10^{-3}$
ПСПМГ : МФК	15.8	10^{-6} — 10^0	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 4.0 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 3.2 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : HgI_4^{2-}	15.5	10^{-6} — 10^0	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 6.3 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : BF_4^-	21.8	10^{-6} — 10^{-2}	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 3.9 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 3.6 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : ФЧ	29.5	10^{-6} — 10^{-4}	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 5.6 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : БФС	28.0	10^{-6} — 10^{-3}	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 0.7 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : МФК	24.6	10^{-6} — 10^{-1}	$K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 3.5 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : HgI_4^{2-}	25.8	10^{-6} — 10^{-2}	$K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$
ПГМГ : BF_4^-	31.8	10^{-6} — 10^{-4}	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$
ПВПД : БЖ	27.6	10^{-5} — 10^{-1}	$K_{\text{ПВПД/СМЗ}} = 8.1 \cdot 10^{-4}$
ПВПД : БФС	26.3	10^{-4} — 10^{-1}	$K_{\text{ПВПД/СМЗ}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$

suggested electrodes is investigated. The electrode selectivity factors were defined by fixed preventing ion method.

1. Роберт В. Камтралл. Химические сенсоры. -М.: Науч. мир, 2000.
2. Золотов Ю.А. Наука. Время. Люди. -М.: Наука, 1996.
3. Байулеску Г., Кошофреу В. Применение ионселективных мембранных электродов в органическом синтезе. -М.: Мир, 1980.
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. -М.: Мир, 1980.
5. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. -М.: Высш. шк., 1966.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 12.05.2005

УДК 543.056; 422

Ф.О. Чмиленко, А.К. Трофимчук, В.О. Воропаєв

ВИКОРИСТАННЯ МІДНОГО КОЛЕКТОРА ПРИ ВИЛУЧЕННІ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ З РУД ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

Наведено результати визначення золота, срібла та паладію в рудах та вторинній сировині із застосуванням метода пробірної плавки на мідний колектор. Показано, що використання ультразвукових коливань на стадії пробірної плавки підвищує ступінь вилучення дорогоцінних металів з одночасним зменшенням часу плавки.

© Ф.О. Чмиленко, А.К. Трофимчук, В.О. Воропаєв, 2005

При класичному способі колектування дорогоцінних металів (ДМ) у свинцевий сплав із продуктів з великим вмістом міді остання є шкідливою домішкою, тому що утворюється свинцевий сплав з незадовільними фізичними характеристиками. Для очищення свинцевого сплаву від міді його піддають додатковій окисній плавці — шерберуванню, що збільшує тривалість аналізу. Однак, щоб уникнути втрат ДМ у шлаках, не менше 20 % міді повинно бути відновлено та вилучено у свинцевий сплав.

Останнім часом все частіше для вилучення ДМ методом пробірної плавки використовують мідні сплави [1]. Мідний колектор дозволяє досить повно вилучити метали платинової групи і золото, причому при великому вмісті міді в зразку можлива її утилізація. При мікропробірній плавці отримують сплав масою до 2,5 г, який досить швидко може бути переведений у розчин [2]. Раніше запропоновано проводити пробірну плавку на свинцевий [3—5] і сульфідно-нікелевий сплави з впливом ультразвукових коливань.

У даній роботі приводяться результати визначення ДМ у мідних сплавах, отриманих методом пробірної плавки за загальноприйнятою методикою і при дії ультразвуку (УЗ).

Об'єктом дослідження служили геологічні зразки кварцевих руд родовищ Сауляк і Бобриковське (Україна), промислові проби сировини, яку використовують для одержання ДМ, а також різні модельні суміші, близькі по складу до досліджуваних об'єктів і з введенням у них відомим вмістом золота, срібла і паладію.

Пробірну плавку проводили наступним чином. Наважку проби 5—10 г ретельно перемішували з компонентами шихти: 0,5—1,5 г оксиду міді (II), 5—22 г соди, 0,5—2 г бури, 5—10 г діоксиду кремнію, 0,1—0,5 г графіту. Суміш поміщали у шамотовий тигель, засипали зверху сумішшю соди і бури (1:2). Плавку здійснювали в тигельній печі при 1150—1200 °С протягом 1,5—2,5 год.

При плавці з використанням ультразвуку використовували такий же склад шихти, як при звичайній плавці. Для створення низькочастотних коливань застосовували ультразвуковий генератор УЗДН-1 з частотою коливань 22 кГц. Тигель з пробєю і компонентами шихти опускали в тигельну піч, розігріту до 1150 °С. По досягненні сумішшю температури 1100 °С поміщали в шихту концентратор ультразвукового генератора і вели обробку ультразвуком при ін-

тенсивності 8—9 Вт/см² до припинення бурхливої реакції. Зазвичай достатньо обробки протягом 15—20 хв.

Для обробки розплавів використовували концентратори, виготовлені з жаростійкої сталі, циліндричної форми з діаметром 10 мм (тип 1), форми зрізаного конуса з діаметром робочої поверхні від 5 до 10 мм (тип 2), та грибовидної форми з діаметром "шляпки" від 5 до 15 мм (тип 3). Дія концентраторів типу 1 та 2 відрізняється меншою інтенсивністю механічного перемішування у порівнянні з класичною формою типу 3. Але експеримент показав, що використання концентратору типу 3 вигідне лише при плавці зразків, що містять багато тугоплавких компонентів, або при плавці в'язких флюсів. При плавці простих зразків доцільно використовувати концентратор типу 1 як більш дешевий у виготовленні.

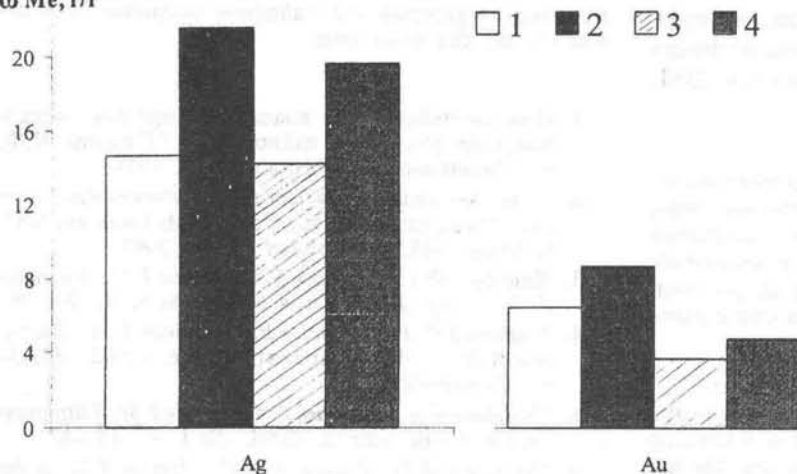
Встановлено, що максимальну ефективність при плавці наважок масою 5 г концентратор типу 1 розвиває при зануренні у розплав на відстань 5—7 мм від дна тигля (3—5 мм від поверхні колектора), а концентратор типу 3 — на 5—15 мм (3—13 мм від поверхні колектора). При зменшенні відстані занурення можливе сильне диспергування колектора у розплав, і для його остаточного збирання в одну краплю потрібно витримувати розплав при температурі плавки після обробки ультразвуком не менше 20 хв. Таким чином, загальний час пробірної плавки при використанні ультразвуку складає 40—50 хв.

По закінченні плавки розплав виливали в металеву ізложницю, де він охолоджувався протягом 20—30 хв. Потім мідний сплав відокремлювали від шлаку.

Отримані сплави масою до 2,5 г розчиняли в розведеній нітратній кислоті (1:4), відфільтровували нерозчинний залишок, і використовували розчини для визначення срібла і паладію. Залишок на фільтрі розчиняли в суміші хлоридної та нітратної кислот (1:3) і після видалення нітратної кислоти в розчині визначали золото і паладій.

В отриманих розчинах визначення вмісту ДМ проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С115-ПКС у полум'ї ацетилен—повітря і Сатурн-3П-1 з комплексом для електротермічної атомізації Графіт-2 з дейтерієвим коректором фону. Елементи визначали за резонансними лініями: золото — 242,8, паладій — 247,6, срібло — 328,1 нм у діапазоні концентрацій, що відповідають лінійності градувань.

ω Me, г/г



Результати пробірно-атомно-абсорбційного визначення золота і срібла в рудах з попереднім пробірним концентруванням у мідний колектор у родовищі Сауляк (1, 2) та Бобриківське (3, 4): 1, 3 — за загальноприйнятою методикою; 2, 4 — із застосуванням ультразвуку.

ного графіка. Правильність визначень перевіряли також на модельних розчинах.

Дослідження модельних сумішей показало, що при плавці на мідний колектор за загальноприйнятою методикою в шлаках втрачається 5—10 % золота і паладію, а втрати срібла досягають 30—40 %. Повторне переплавляння шлаків з новою порцією колектора дозволяє додатково вилучити 4—9 % золота і паладію і 20—30 % срібла. Загальний час одержання мідного сплаву

ДМ складає 5—6 год. Застосування ультразвуку дозволяє знизити загальний час плавки до 40 хв. Втрати ДМ при цьому не перевищують 2 %.

На рисунку представлені результати визначення золота і срібла в рудах попереднім пробірним концентруванням у мідний колектор за загальноприйнятою методикою і при плавці з застосуванням ультразвуку.

У таблиці подані результати визначення Au, Ag і Pd в промислових зразках вторинної сировини (з відомим вмістом ДМ), яка використовується для видобутку цих металів. Зразки містять до 30 % Cu, 5—10 % Al, 1—5 % Sn, 2—5 % Ni, 10—20 % Fe.

Таким чином, застосування міді при пробірному концентруванні дозволяє досить повно вилучити в мідний сплав золото та паладій, однак ступінь вилучення срібла недостатній для аналітичних цілей. Застосування ультразвуку при пробірній плавці дозволяє збільшити ступінь витягу ДМ у колектор (до 99 %) при значно менших витратах часу і праці. При цьому підвищується відтворюваність результатів визначення (S_r не перевищує 0.14, на відміну від загальноприйнятої методики, де S_r

Результати визначення золота, срібла і паладію в промислових зразках при плавці на мідний колектор

Зразок	Встановлений вміст металу, %			Визначено металу пробірно-атомно-абсорбційним методом ($n=5$, $P=0.95$), %					
				з двократним переплавлянням шлаку			ультразвуковою обробкою розплаву		
	Ag	Au	Pd	Ag	Au	Pd	Ag	Au	Pd
1	0.447	0.015	0.003	0.380 ± 0.100	0.020 ± 0.001	0.0032 ± 0.0002	0.445 ± 0.004	0.015 ± 0.004	0.0030 ± 0.0003
2	0.395	0.005	0.003	0.290 ± 0.055	0.0045 ± 0.0007	0.0041 ± 0.0005	0.390 ± 0.007	0.0051 ± 0.0006	0.0031 ± 0.0006
3	0.517	0.017	0.007	0.410 ± 0.040	0.020 ± 0.005	0.0060 ± 0.0009	0.520 ± 0.003	0.018 ± 0.002	0.0070 ± 0.0005
4	0.312	0.024	0.009	0.320 ± 0.060	0.026 ± 0.011	0.0087 ± 0.0003	0.317 ± 0.005	0.024 ± 0.003	0.0088 ± 0.0001
5	0.578	0.004	0.003	0.340 ± 0.040	0.0033 ± 0.0009	0.0032 ± 0.0011	0.580 ± 0.003	0.0039 ± 0.0004	0.0030 ± 0.0003

може досягати 0.30). Отримані дані можуть бути використані при розробці технологічних схем переробки сировини, що містить ДМ, плавкою з мідним колектором.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты определения золота, серебра и палладия в рудах и во вторичном сырье с использованием метода пробирной плавки на медный коллектор. Показано, что использование ультразвуковых колебаний на стадии пробирной плавки увеличивает степень извлечения драгоценных металлов с одновременным уменьшением времени плавки.

SUMMARY. The results of aurum, argentum and palladium determination in ores and salvage with the help of fire assay on copper header. It is shown that the use of ultrasonic at the stage of fire assay increases the degree

of aurum, argentums and palladium extraction with decreasing the fire assay time.

1. *Пробироотбирание и анализ благородных металлов: Спр. рук-во для лабораторий* / Под ред. И.Ф. Барышникова. -М.: Металлургия, 1978.
2. *Аналитическая химия металлов платиновой группы* / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
3. Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М., Бакланов А.Н. // Вісн. ДНУ. Хімія. -2001. -№ 6. -С. 34—39.
4. Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М., Бакланов А.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 9. -С. 929—932.
5. Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 1. -С. 19—22.
6. Чмиленко Ф.О., Воропаев В.О., Деркач Т.М. и др. // Там же. -2002. -№ 1. -С. 7—10.

Дніпропетровський національний університет
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 13.05.2005

XXII МЕЖДУНАРОДНАЯ ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

20—24 июня 2005 года в Кишиневе проходила XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии.

На конференцию было представлено 490 научных докладов, в том числе 22 пленарных, 73 секционных, 395 стендовых от имени ученых из научных центров 21 страны мира: России, Украины, Молдовы, Белоруссии, Узбекистана, Грузии, Казахстана, Азербайджана, Польши, Германии, Румынии, Турции, США, Англии, Канады, Мексики, Португалии, Швеции, Италии, Индии, Франции. Украинскими учеными было представлено 60 докладов.

В докладах были отражены многие актуальные проблемы координационной химии, касающиеся синтеза новых соединений; строения и физико-химического исследования соединений в твердой, жидкой и газообразной фазах; использования координационных соединений на службе человека (защита окружающей среды, новые материалы, технология веществ, медицина, сельское хозяйство).

В рамках названных проблем нашли отражение такие важные вопросы, как новые методы синтеза координационных соединений (в том числе с использованием нетрадиционных и малоизученных лигандов), химия полиядерных, полимерных, макроциклических и супрамолекулярных структур, химия биокоординационных соединений, π -комплексы и проблемы металлокомплексного катализа, магнето- и спектроскопия, нанохимия, квантовая и структурная химия в приложении к координационным соединениям, термодинамика и кинетика комплексобразования, дизайн молекул, исследование электронного и молекулярного строения комплексов.

Значительное внимание было уделено также работам, посвященным практическому использованию координационных соединений в промышленности, медицине, в технологии функциональных неорганических материалов, в сельском хозяйстве, а также некоторым проблемам защиты среды обитания человека.

Анализ представленных на конференцию работ свидетельствует о широте тематического ох-

вата, актуальности и высоком уровне проводимых исследований, что, несомненно, можно рассматривать как позитивный вклад в развитие и укрепление теоретического и экспериментального базиса координационной химии.

"География" этих работ свидетельствует о том, что традиционные научные школы и центры сохранились и благодаря энтузиазму исследователей, после некоторого спада, успешно наращивают свой научный потенциал. Сохранились и продолжают развиваться творческие связи между учеными различных регионов и стран.

Успешное развитие координационной химии неразрывно связано с дальнейшим совершенствованием теоретической базы на основе квантовой химии, молекулярной механики, кристаллографии и других базисных дисциплин с использованием широких возможностей вычислительной техники.

В ближайшей перспективе, на наш взгляд, не утратят своей актуальности и будут усилены исследования по полиядерным, полимерным и супрамолекулярным соединениям, нанохимии, металлокомплексному катализу, химической экологии, а также термодинамике и кинетике протекания химических реакций. Особо следует подчеркнуть возрастающую роль супрамолекулярной химии не только в углублении фундаментальных основ координационной химии, но и в материаловедении, поскольку, как известно, многие функциональные свойства вещества являются результатом коллективного взаимодействия компонентов и зависят от их относительного расположения в кристаллических ансамблях структурно организованных полимолекулярных систем.

Актуальной задачей, по-прежнему, остается синтез координационных соединений нового типа и создание веществ и материалов на их основе, с чем неразрывно связана перспектива преодоления существующих ограничений в развитии многих отраслей народного хозяйства. С этой целью необходим поиск новых методов синтеза с более широким привлечением воздействия на реакционную среду таких нетрадиционных приемов, как сверхкритическая температура, ультразвук, удар-

51

ные волны, низко- и высокотемпературная плазма, гравитационные и другие типы энергетических полей, криогенные процессы, электронные пучки, лазерное излучение и др.

Обнадеживающие результаты можно ожидать при использовании новых сред для химических реакций, в частности ионных жидкостей, включая расплавы; реакций без растворителя (типа самораспространяющегося синтеза); новых лигандов и др.

В физико-химических исследованиях координационных соединений не следует ограничиваться изучением только состава и строения, необходимо зондировать функциональные свойства, вести широкий поиск их практического использования.

Уровень исследований координационных соединений в значительной степени может быть повышен при использовании таких физических методов, как, например, электронная микроскопия высокого разрешения, высокоселективная масс-спектрометрия, зондовая сканирующая микроскопия, ЯМР-томография и др. Все эти методы могут не только дать сведения о конечных продуктах взаимодействия, но и позволят наблюдать процесс в его развитии, то есть предоставить информацию о нестабильных, необратимых процессах, явлениях, состояниях.

Известно, что новые физические методы исследования открывают новые стороны и возможности материального мира, а также порождают новые технические способы получения неизвестных соединений и материалов.

Тенденция развития химии в последние десятилетия такова, что она активно начинает внедряться в мир нестабильных, неравновесных, необратимых процессов состояния вещества. Об этом свидетельствует тот факт, что все последние яркие "находки" (например, высокотемпературные сверхпроводники, наноматериалы) связаны с нестабильными, неравновесными процессами и состояниями вещества. Не исключено, что на пути исследования метастабильности могут быть сделаны еще более неожиданные открытия. Такой ход развития науки логически вытекает из пред-

ложенной нобелевским лауреатом И.Р. Пригожиным теории диссипационных структур, согласно которой преобладающим в мире состоянием является нестабильность, неустойчивость, необратимость. Следуя этой логике, можно допустить, что удельный вес исследований по "неравновесной химии" в последующие годы возрастет.

Участники конференции считают, что результаты исследований в координационной химии могут быть более успешными, если будут преодолены существующие трудности с финансированием науки, которые создают проблемы с приобретением необходимых реактивов и обновлением парка научных приборов, не говоря уже о неоправданно низкой зарплате научного сотрудника. В создавшихся условиях особенно важно участие исследователей в реализации комплексных научных программ, выполнение работ по зарубежным и отечественным научным грантам, что дает дополнительное финансирование, а также повышает ответственность исследователей в выборе тематики, делает ее более актуальной, четче направленной. Шире следует практиковать научную кооперацию, создание региональных технопарков, центров коллективного пользования научными приборами и т.п.

Расширение круга творческого сотрудничества с зарубежными коллегами, работа в совместных проектах позволит более эффективно использовать имеющуюся научную приборную базу и более полно реализовать накопленный творческий потенциал.

Не менее острой остается проблема омоложения научных кадров. Если она не будет решаться, то в ближайшей перспективе важнейший для науки принцип преемственности может быть утрачен. С целью стимулирования интереса молодежи к престижному высокоинтеллектуальному образованию, притока ее в научные коллективы активнее нужно изыскивать возможности для включения молодых ученых в выполнение работ, обеспеченных дополнительным финансированием, учреждения стипендий имени выдающихся ученых и многое другое.