

На правах рукописи



Шушеначев Ярослав Владимирович

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ В
ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ d-ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шпигун Лилия Константиновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Иванов Вадим Михайлович

доктор химических наук, профессор,
Кузнецов Владимир Витальевич

Ведущая организация: Московский государственный университет
тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «14» декабря 2011 г. в 11 час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Учреждении Российской
академии наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН по адресу: 119991,
Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru.

Автореферат разослан «14» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проточно-инжекционный анализ (ПИА) — это разновидность химического анализа, в основе которого лежит принцип формирования аналитического сигнала в неравновесных гидродинамических условиях. Традиционная методология ПИА со спектрофотометрическим детектированием базируется главным образом на выполнении однокомпонентных определений, что очень сильно препятствует ее практическому применению. Поэтому в настоящее время все большее внимание уделяется развитию инструментальных и методологических подходов к спектрофотометрическому анализу смесей соединений близкой природы. Эффективным решением проблемы одновременного определения веществ, для которых характерно совпадение полос электронных спектров поглощения детектируемых частиц, представляется использование дифференциально-кинетического анализа. Это объясняется тем, что сигнал, регистрируемый в проточно-инжекционной (ПИ) спектрофотометрической системе, несёт кинетическую информацию не только о процессе гомогенизации реакционной зоны, но и о химических реакциях, имеющих место в движущихся растворах. Благодаря этому становится возможным добиться кинетического разделения или маскирования компонентов анализируемой пробы и, таким образом, обеспечить возможность мультидетектирования.

Несмотря на то, что принципы и теория дифференциально-кинетического анализа смесей достаточно хорошо изучены, их фактическое применение ограничено. Это объясняется, прежде всего, трудностями практической реализации такого анализа, в частности, необходимостью строгого контроля продолжительности и условий протекания индикаторной реакции. Не менее важной причиной является и то, что нелегко найти подходящие реакционные системы, в которых скорости реакций с участием определяемых компонентов достаточно заметно отличались бы друг от друга. Реализация дифференциально-кинетических подходов на основе методологии ПИА позволяет решать эти проблемы. Важнейшим достоинством такого сочетания является автоматизированный контроль всех стадий анализа. При этом возможно использование быстропротекающих аналитических реакций, а также реакций с участием неустойчивых реагентов, малопригодных для применения в традиционных методах анализа. Это дает основание считать исследования, направленные на развитие принципов кинетического разделения и одновременного определения близких по свойствам элементов, не только интересными в научно-познавательном аспекте, но и актуальными в прикладном отношении.

Настоящая диссертационная работа является частью исследований, проводимых в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, в рамках проектов РФФИ № 00-03-32383-а и 09-03-00240-а, а также по Программам фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» и Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследование структуры веществ и материалов».

Цель работы — создание проточно-инжекционных методов определения биологически активных d-элементов в сложных по составу растворах на основе использования эффектов кинетического разделения и маскирования при спектрофотометрическом детектировании по реакциям с участием неселективных органических реагентов.

Для достижения поставленной цели проводили исследования, направленные на решение следующих частных задач:

- систематическое изучение и выбор индикаторных реакций для спектрофотометрического детектирования ионов различных металлов в гидродинамических условиях проточно-инжекционной системы;
- разработка схем ПИА и оптимизация условий кинетического разделения металлов и маскирования матрицы с помощью изученных фотометрических реакций;
- разработка ПИ-методов анализа смесей металлов на основе лиганднообменных реакций, редокс-реакций с участием реагента Фентона и пероксодисульфатного окисления хромофорных реагентов;
- метрологическая оценка разработанных ПИ-методов и их апробация на конкретных объектах.

Научная новизна. Получены данные, характеризующие кинетику и механизм гомогенных фотометрических реакций комплексообразования, лигандного обмена и окисления-восстановления с участием ряда переходных и непереходных d-элементов в проточных растворах. Найдены и обоснованы оптимальные условия протекания изученных индикаторных реакций в режиме ПИА. Установлены операционные параметры, имеющие фундаментальное значение для реализации дифференциально-кинетического анализа в ПИ-спектрофотометрии. Предложены рациональные схемы ПИА, обеспечивающие одновременное или избирательное спектрофотометрическое определение элементов в сложных по составу растворах. Принцип одновременного кинетического разделения металлов на основе мониторинга лиганднообменных реакций в комплексах металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и цинконом под действием комплексонов использован для одновременного определения Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II) в их смесях. На примере бинарных смесей ионов Co(II) и Ni(II) по реакции их нитрилотриацетатных комплексов с 4-(2-пиридилазо)резорцином реализован и теоретически обоснован подход, основанный на регистрации дуплетных пиков в одноканальной ПИ-системе с двумя реакционными зонами. Выявлены особенности формирования сигнала в такой системе и получены уравнения, характеризующие зависимости параметров сигнала от объемной скорости потока и инжектируемого объема пробы. Обнаружены кинетические различия процессов свободнорадикального окисления комплексов Cu(II) и Zn(II) с цинконом под действием реагента Фентона, которые положены в основу дифференциально-кинетического анализа их смесей в режиме ПИА. Установлена высокая каталитическая активность ионов золота(III) в реакции пероксодисульфатного окисления бромпирогаллолового красного (pH 4–5) в присутствии ЭДТА, обеспечивающая возможность его избирательного определения в присутствии многих сопутствующих элементов.

Практическая значимость. Найдены реакционные системы, в которых скорости индикаторных реакций для ионов металлов близкой природы заметно отличаются друг от друга. Разработаны автоматизированные методики анализа бинарных и тройных смесей Cu(II) и Zn(II), Co(II) и Ni(II) без их предварительного разделения, характеризующиеся производительностью 30 – 90 проб в час. Разработан ПИ-метод избирательного определения золота(III/I) в присутствии меди и других сопутствующих элементов, производительность которого составляет 120 проб в час при объеме пробы 500 мкл.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты спектрофотометрического исследования гомогенных реакций комплексообразования, лигандного обмена и окисления-восстановления с участием ряда переходных и непереходных d-элементов в проточно-инжекционных системах.
2. Методологические приемы кинетического разделения элементов на основе лиганднообменных реакций и разработка операционных схем ПИА для одновременного спектрофотометрического определения Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II) в сложных по составу растворах.
3. Разработка ПИ-метода спектрофотометрического анализа смесей Cu(II) и Zn(II) на основе редокс-реакций с участием реагента Фентона.
4. Результаты создания ПИ-метода для избирательного определения ионов золота(III/I) на основе его каталитического действия в реакциях пероксодисульфатного окисления производных ксантена, трифенилметана и феназина.
5. Аналитическое приложение разработанных ПИ-методов к анализу различных объектов.

Личный вклад соискателя. Все экспериментальные исследования выполнены лично автором. Соискатель принимал активное участие в интерпретации полученных результатов, написании статей, подготовке и представлении докладов на конференциях и симпозиумах.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на следующих международных и российских конференциях: Втором Всероссийском симпозиуме по проточному химическому анализу (Москва, 1999); VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов, 1999); XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002); 9th International conference on flow analysis (Australia, 2003); 3rd International conference «Instrumental methods of analysis. Modern trends and applications» (Greece, 2003); International conference «Trends in sample preparation», (Austria, 2004); European conference on analytical chemistry «Euroanalysis XIII» (Spain, 2004); Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (Москва, 2004); 4rd International conference «Instrumental methods of analysis. Modern trends and applications». (Greece, 2005); 10th Conference on flow analysis (Portugal, 2006); International congress on analytical sciences «ICAS-2006» (Moscow, 2006); 6th Anque international congress of chemistry (Tenerife, 2006); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной

химии (Москва, 2007); VII International symposium on flow-base analysis (Thailand, 2007); VIII Украинской конференции по аналитической химии с международным участием (Украина, 2008); 6th International conference «Instrumental methods of analysis. Modern trends and application» (Greece, 2009).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 4 статьи (3 из которых рекомендованы к опубликованию согласно перечню ВАК) и тезисы 16 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава I–II), экспериментальной части (главы III–VI), выводов и списка литературы. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 31 таблицу, 66 рисунков и 222 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Обзор литературы (главы 1–2)

В первой главе данного раздела рассмотрены кинетические аспекты формирования аналитического сигнала в проточно-инжекционной спектрофотометрии. Обсуждены работы, посвященные математическому описанию концентрационного градиента вещества в ПИ-системах с объемной химической реакцией. Во второй главе систематизирована и обобщена информация о разнообразных инструментальных и методических приемах анализа смесей ионов металлов без их предварительного разделения. На основании критического обзора сделан вывод о том, что проблема определения ионов металлов в многокомпонентных растворах стимулирует интерес к сочетанию методологии ПИА и дифференциально-кинетических принципов анализа. Очевидно, что фундаментальные исследования в этой области должны базироваться на целенаправленном выборе реакционных систем и оптимизации условий реализации индикаторных реакций в гидродинамическом режиме.

Экспериментальная часть (главы 3–6)

Проточно-инжекционные методы дифференциально-кинетического анализа смесей ионов металлов на основе лиганднообменных реакций

Основным предметом наших исследований были вопросы методологии кинетического разделения ионов ряда переходных и непереходных металлов в ПИ-системах на основе гомогенных реакций замещения лигандов в их комплексах с ароматическими азосоединениями и аминокислотами. Задача состояла в том, чтобы подобрать подходящие индикаторные реакции для определяемых компонентов смеси, а также разработать схемы и оптимизировать параметры, обеспечивающие их кинетическое разделение.

Первым этапом этих исследований стало сравнительно изучение условий детектирования окрашенных комплексов металлов (Me) с хромогенными реагентами (R) с частично или полностью перекрывающимися спектрами в гидродинамических условиях. Для этого использовали двухканальную ПИ-систему (рис. 1).

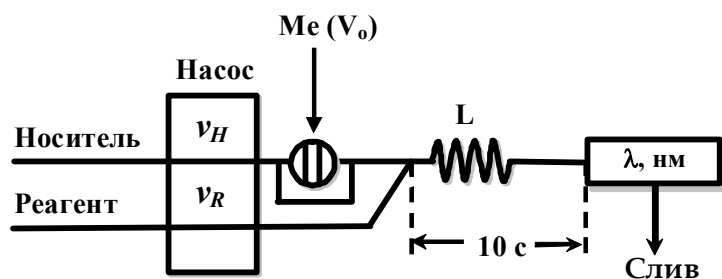


Рис. 1. Схематическое изображение ПИ-системы для изучения условий комплексообразования ионов металлов (Me) с хромогенным реагентом (R).

Аналитический сигнал регистрировался в виде пика при длине волны максимума полосы светопоглощения образующегося окрашенного комплекса. Гистограммы высот пиков, соответствующих детектированию образующихся комплексов металлов с известными органическими реагентами в наиболее благоприятных гидродинамических условиях ($v_H = 1.2$ мл/мин, $v_R = 0.6$ мл/мин, $L = 120$ см, $V_0 = 300$ мкл, рН 7–10), приведены на рис. 2.

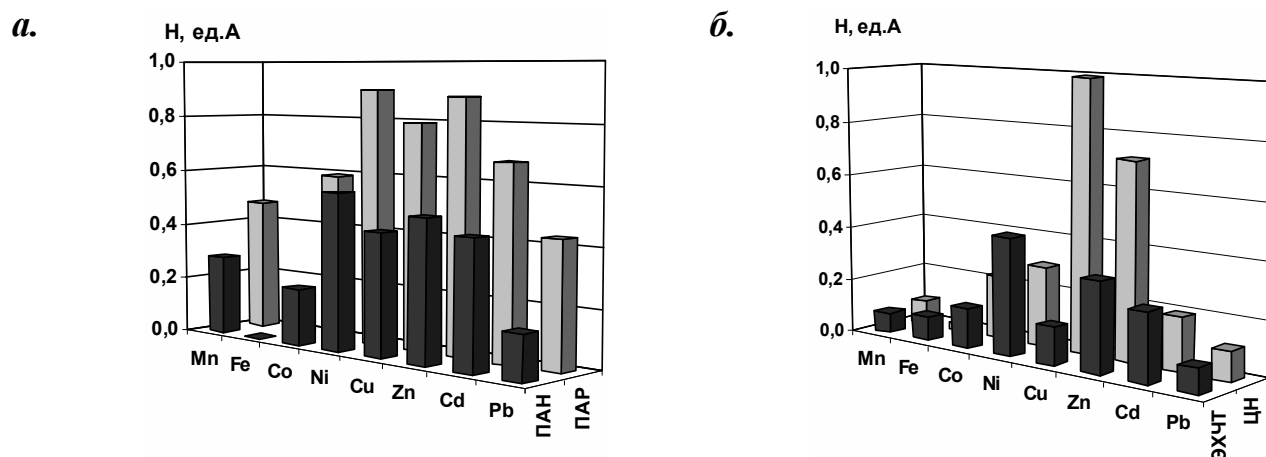


Рис. 2. Гистограммы высот пиков, характеризующих комплексообразование ионов металлов с азосоединениями: 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-нафтолом-2 (ПАН) (а); цинконом (ЦН) и эриохромовым черным Т (ЭХЧТ) (б). Начальные концентрации реагирующих веществ (M): $c_{Me}^0 = 2 \times 10^{-5}$, $c_R^0 = 2 \times 10^{-4}$.

Высоты пиков, соответствующих комплексам $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$ и $Co(II)$ с реагентами ПАР и ЦН, подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в широком диапазоне концентраций. Комплексообразование всех изученных металлов протекает одинаково быстро (не более 8 с). С целью нахождения реакционных систем, характеризующихся скоростными различиями, изучены лиганднообменные процессы в комплексах этих металлов с ПАР и ЦН и ряда карбоксиалкилированных аминов: этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислотой (ЭДТА), диэтилентриамин- N,N,N',N'',N''' -пентауксусной кислотой (ДТПА), триэтилтетраамин- N,N',N'',N''',N'''' -гексауксусной кислотой (ТТГА), β,β' -диаминодиэтиленгликолевый эфир- N,N,N',N'' -тетрауксусной кислотой (ДЭГТА), *транс*-1,2-диаминоциклогексан- N,N,N',N' -тетрауксусной кислотой (ДЦТА). Развитие реакций контролировали в режиме «остановленного потока» (рис. 3).

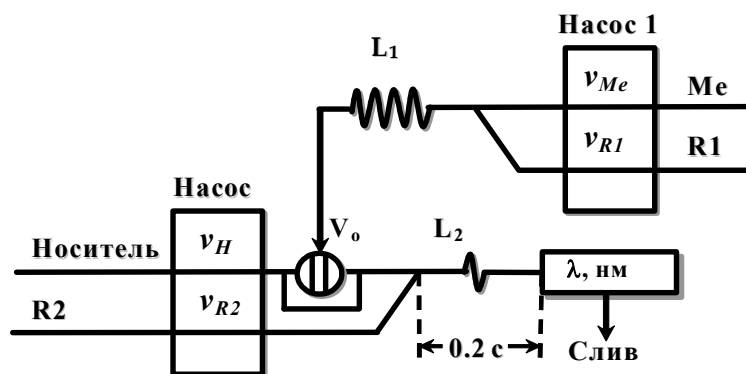


Рис. 3. Схематическое изображение ПИ-системы для изучения условий реакций замещения лигандов в комплексах металлов.

Первоначально поток раствора элемента Me смешивался с потоком раствора хромофорного реагента R1 в реакционной спирали (L_1), где происходило образование окрашенного комплекса Me-R1, аликвотная часть (V_0) которого вводилась в поток носителя, который сливался с потоком реагента-вытеснителя R2 и сразу же ($t_p < 1$ с) поступал в протоочную кювету спектрофотометра. В момент поступления реакционной зоны в кювету поток останавливался, после чего регистрировали изменение величины оптической плотности реакционной зоны во времени.

Установлено, что наблюдаемые процессы протекают с разной скоростью в зависимости от природы металла и структурных особенностей лиганда-вытеснителя. Согласно полученным данным, в реакции Me-ПАР – R2 наиболее неустойчивыми оказались комплексы Fe(III), Cd(II), Mn(II) и Pb(II), которые практически мгновенно распадались под действием комплексонов. Напротив, реакции с участием комплексов Ni(II), Co(II) и Cu(II) протекали медленно. Реакция замещения в комплексах с Zn(II) протекала в течение 30 с. Как видно из табл. 1, наиболее значимые кинетические различия в последнем случае наблюдались при использовании в качестве реагента-вытеснителя ДТПА.

Таблица 1. Значения эффективных констант скорости лиганднообменных реакций (k') в комплексах Zn(II) и Cu(II) с ПАР (pH = 9.18, μ = 0.10, NaClO₄, 23°C).

Реагент-вытеснитель	$k' \times 10^2, \text{с}^{-1}$ (n = 4, P = 0.95)		$k'_{\text{Zn}} / k'_{\text{Cu}}$
	Zn(II)–ПАР	Cu(II)–ПАР	
ЭДТА	21.5 ± 0.7	12.6 ± 0.2	1.7
ТТГА	19.5 ± 0.6	8.2 ± 0.1	2.3
ДТПА	14.4 ± 0.2	5.0 ± 0.1	2.9
ДЭГТА	1.75 ± 0.07	0.63 ± 0.05	2.8
ДЦТА	0.24 ± 0.03	0.12 ± 0.02	2.0

Согласно литературным данным, механизм лигандного обмена между Me-ПАР и комплексоном Y' включает предварительную диссоциацию исходного комплекса с отщеплением одной молекулы ПАР и последующее образование смешаннолигандного интермедиата, распад которого является лимитирующей стадией.

Характер кинетических кривых, полученных в реакционной системе Me-ЦН – R2, свидетельствует о значительно более медленной реакции вытеснения ЦН из комплексов с Cu(II) по сравнению с Zn(II) ($k' = 0.210 \pm 0.007 \text{с}^{-1}$) и, особенно, с другими изученными металлами. При этом установлено, что природа атакующего агента Y' мало влияет на скорость процесса. Последнее обстоятельство, вероятно,

объясняется особенностью механизма исследуемых реакций, предположительно протекающих с предварительной диссоциацией исходного комплекса, которая является лимитирующей стадией.

ПИ-метод на основе реакции Ме-ПАР — ДТПА. В основу разработки ПИ-метода дифференциально-кинетического анализа смесей Cu(II) и Zn(II), Ni(II) и Co(II) был положен принцип мониторинга параллельных реакций между их комплексами с ПАР и ДТПА при 500 нм в режимах с остановкой и без остановки потока. Для выполнения анализа использована система, схематически изображенная на рис. 3 (R1 – ПАР, R2 – ДТПА). Установлены следующие оптимальные параметры системы: скорости потоков, мл/мин: $v_{Me} = 1.4$, $v_{R1} = 0.7$, $v_H = 3.4$, $v_{R2} = 3.4$; длины реакционных спиралей, см: $L_1 = 120$, $L_2 = 15$; $V_o = 200$ мкл; $c_{ПАР}^o = 0.2$ мМ, $c_{ДТПА}^o = 0.1$ мМ; pH = 9.18. Аналитические характеристики разработанного метода приведены в табл. 2.

Таблица 2. Уравнения градуировочных графиков для определения Zn(II), Cu(II), Ni(II) и Co(II) с помощью ПИ-системы на основе реакции между комплексами металлов с ПАР и ДТПА ($n = 6$, $R = 0.95$).

Металл	Уравнение регрессии $H = \Delta A = bx + a$ (r)	Конц-ный диапазон линейности, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл
Zn(II)	$H_{Zn} = 0.328 c_{Zn}^o + 0.004$ ($r = 0.9999$)	0.2 – 3.0	0.04
Cu(II)	$H_{Cu} = 0.323 c_{Cu}^o + 0.004$ ($r = 1.0000$)	0.2 – 3.0	0.04
Ni(II)	$H_{Ni} = 0.668 c_{Ni}^o + 0.003$ ($r = 0.9996$)	0.1 – 1.5	0.01
Co(II)	$H_{Co} = 0.299 c_{Co}^o + 0.005$ ($r = 0.9998$)	0.2 – 3.0	0.05

При анализе двойных и тройных смесей Zn(II) – Cu(II) – Ni(II) (или Co(II)) регистрировали уменьшение величины оптической плотности реакционной зоны в остановленном потоке от H_o до некоторого постоянного значения H_1 , отвечающего содержанию Ni(II) (или Co(II)) в пробе. Неизвестную концентрацию Cu(II) определяли методом логарифмической экстраполяции по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат графика зависимости $\ln(\Delta A) - t$. Концентрацию цинка рассчитывали по разности: $H_{Zn} = H_o - H_1 - H_{Cu}$, где H_o – величина оптической плотности реакционной зоны при $t = 1$ с. Некоторые результаты оценки правильности и воспроизводимости предложенного метода приведены в табл. 3 и 4.

Производительность системы — 30 проб в час.

ПИ-метод на основе реакции комплексопат металла – ПАР. Предварительно проведенные эксперименты по изучению скорости реакций обмена между комплексопатами металлов и ПАР показали, что в ПИ-системе эти процессы удается заметно наблюдать только для комплексов металлов с иминодиуксусной кислотой (ИДА) и нитрилотриуксусной кислотой (НТА).

Наиболее подробно изучена реакционная система Ме-НТА — ПАР. Установлено, что в случае Co(II) эта реакция протекает очень быстро и практически не зависит от концентрации ПАР ($t_p \cong 1$ с). Для процесса замещения НТА в комплексопате никеля(II) $t_p \cong 5$ мин при низких концентрациях ПАР и $t_p \cong 20$ с при большом избытке ПАР.

Таблица 3. Результаты одновременного определения Zn(II) и Cu(II) по реакции между их комплексами с ПАР и ДТПА ($n = 6$, $P = 0.95$).

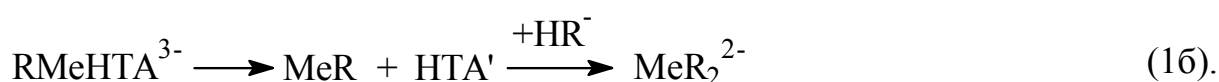
Проба	Содержание металлов, мкг/мл							
	Введено		Найдено Cu(II)			Найдено Zn(II)		
	Cu(II)	Zn(II)	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП ^{*)}	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП
Синтетические смеси	1.00	0.20	1.00 ± 0.02	0.02	100	0.19 ± 0.01	0.05	95
	1.00	0.50	1.01 ± 0.03	0.03	101	0.49 ± 0.03	0.06	98
	1.00	1.00	0.99 ± 0.03	0.03	99	1.03 ± 0.04	0.04	103
	0.50	0.20	0.49 ± 0.02	0.04	98	0.21 ± 0.01	0.05	105
	0.50	0.50	0.51 ± 0.04	0.07	101	0.52 ± 0.03	0.05	104
Пробы мочи	–	–	(0.03)	–	–	0.09 ± 0.01	0.11	–
№ 1	0.2	0.2	0.24 ± 0.02	0.08	105	0.29 ± 0.02	0.06	100
№2	–	–	0.05 ± 0.01	0.19	–	0.80 ± 0.02	0.02	–

^{*)}ПП – показатель правильности, %

Таблица 4. Результаты анализа тройных смесей Zn(II), Cu(II) и Ni(II) по реакции между их комплексами с ПАР и ДТПА ($n = 6$, $P = 0.95$).

Проба	Содержание металлов, мкг/мл					
	Введено			Найдено $\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$ (s_r)		
	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
Синтетические смеси	1.00	0.20	1.00	1.00 ± 0.02 (0.02)	0.19 ± 0.01 (0.05)	1.02 ± 0.05 (0.03)
	1.00	0.50	1.00	1.01 ± 0.03 (0.03)	0.49 ± 0.03 (0.06)	1.01 ± 0.06 (0.03)
	1.00	1.00	1.00	1.03 ± 0.03 (0.03)	1.03 ± 0.03 (0.06)	0.94 ± 0.06 (0.03)
	2.00	0.50	0.50	1.96 ± 0.03 (0.03)	0.49 ± 0.03 (0.06)	0.48 ± 0.06 (0.03)
	0.50	0.50	0.50	0.53 ± 0.03 (0.03)	0.52 ± 0.03 (0.06)	0.54 ± 0.06 (0.03)
Сплав нейзильбер	2.03	0.78	0.30	2.01 ± 0.05 (0.02)	0.80 ± 0.04 (0.05)	0.28 ± 0.02 (0.07)

С учетом литературных данных, механизм наблюдаемых реакций можно представить в виде следующей упрощенной схемы (в случае двухзарядных ионов металлов):



С учетом установленных кинетических различий в системе Co(Ni)-HTA – ПАР (pH 9.18) разработан ПИ-метод одновременного определения этих металлов, основанный на формировании двух реакционных зон в одноканальной ПИ-системе.

1.0 мл смеси комплексонов этих металлов, полученных в режиме *on-line*, вводили в поток раствора реагента ПАР, который непрерывно прокачивался через детектор, как это схематически показано на рис. 4а. Концентрационный профиль инжектируемого раствора в таком случае состоял из трех зон: фронтальной, центральной и хвостовой (рис. 4б).

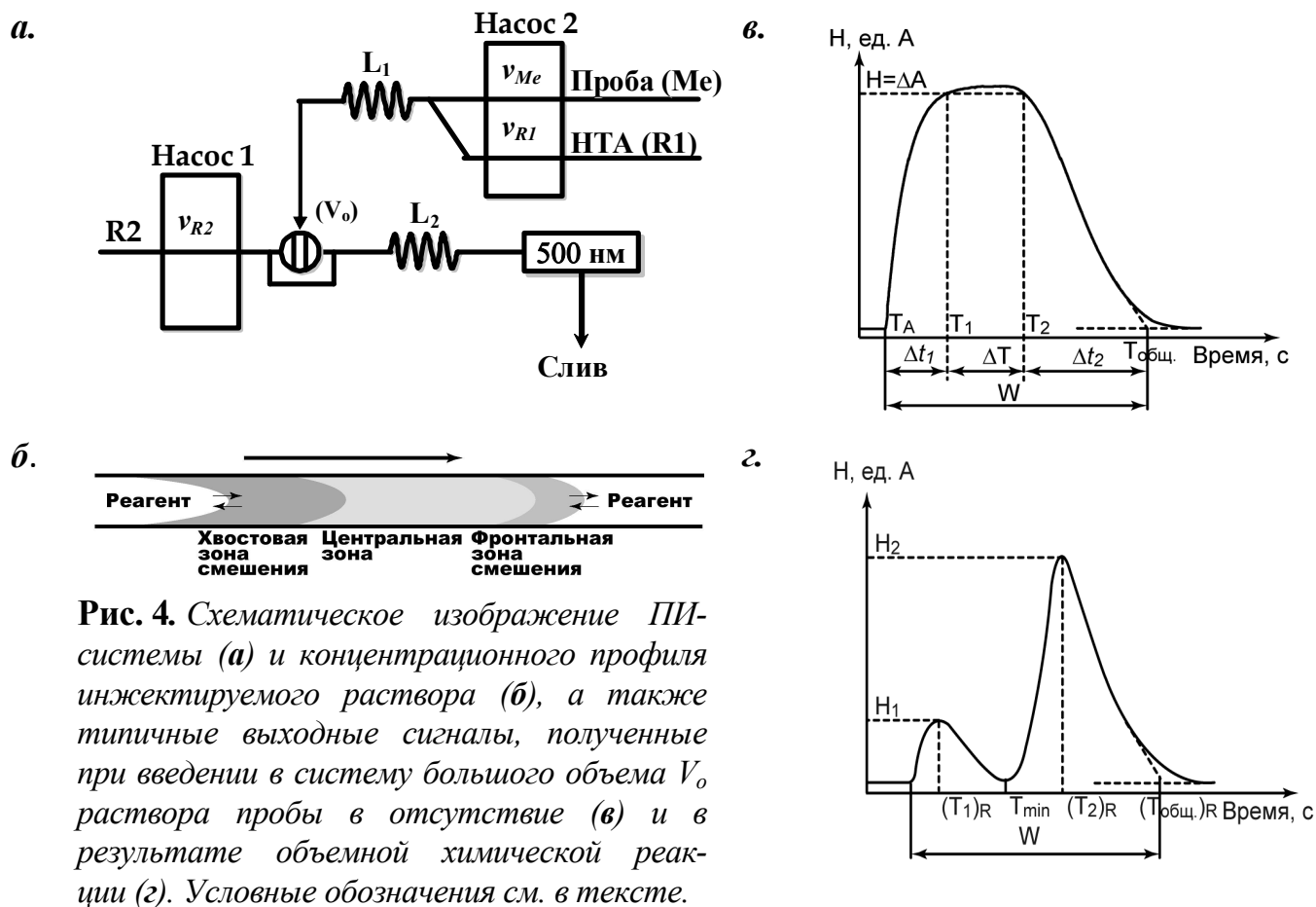


Рис. 4. Схематическое изображение ПИ-системы (а) и концентрационного профиля инжектируемого раствора (б), а также типичные выходные сигналы, полученные при введении в систему большого объема V_0 раствора пробы в отсутствие (в) и в результате объемной химической реакции (г). Условные обозначения см. в тексте.

В отсутствие химической реакции выходная кривая состоит из трех участков: восходящей кривой в интервале времени Δt_1 , центрального плато (ΔT) и нисходящей кривой Δt_2 (рис. 4в). Плато (ΔT) тем шире, чем больше величина V_0 и чем меньше скорость потока носителя v_n . Если проба вводится в поток реагента, который вступает в химическую реакцию с компонентами пробы, и детектируется продукт этой реакции, то выходной сигнал принимает форму дуплетного пика с временным минимумом ($T_{\min}$)_R (рис. 4г).

Форма регистрируемых пиков заметно изменяется с изменением всех рабочих параметров ПИ-системы и является результатом сочетания эффектов физической дисперсии реагирующих веществ в потоке и кинетики реакции. В случае медленных реакций, высота первого пика всегда меньше, чем высота второго. Наоборот, если скорость реакции высока, то первый пик всегда выше второго.

При изучении реакции между нитрилтриацетатными комплексами Co(II) и Ni(II) и ПАР было установлено, что важную роль в таких системах играет расстояние между максимумами пиков $(\Delta T)_R = (T_2)_R - (T_1)_R$, характеризующее их взаимное перекрытие. При этом время $(\Delta T)_R$ увеличивается с увеличением вводимого объема пробы и уменьшением скорости потока, но практически не зависит от

скорости реакции и химических параметров системы. Данный параметр можно описать следующим уравнением:

$$(\Delta T)_{RI} - (\Delta T)_{Ro} = k_2 [(V_i)_1 - (V_i)_o] / v \quad (2a).$$

При $(V_i)_o = (V_{\min})_{R1}$ и $(\Delta T)_{Ro} = 0$, это уравнение принимает вид:

$$(\Delta T)_{RI} = k_2 [V_i - (V_{\min})] / v \quad (2б).$$

В результате оптимизации были найдены следующие значения параметров ПИ-системы для анализа бинарных смесей Co(II) и Ni(II): скорости потоков, мл/мин: $v_{Me} = 1.4$, $v_{R2} = 1.2$ (ПАР), $v_{R1} = 0.7$ (НТА); длины реакционных спиралей, см: $L_1 = 120$, $L_2 = 120$; $V_o = 800$ мкл; $\lambda_{\max} = 500$ нм; $c^o_{ПАР} = 0.2$ mM, $c^o_{НТА} = 0.1$ mM; pH 9.18. Высота первого пика соответствовала содержанию кобальта в пробе:

$$H_1 = \Delta A_1 = \text{const} \cdot \varepsilon_{CoR2} \cdot c^o_{Co} \cdot (1 - \exp(-k'_{Co} \cdot t_1)) \quad (3),$$

где const – константа, характеризующая данную измерительную систему, ε – коэффициент молярного светопоглощения детектируемого комплекса, k' – эффективная константа скорости обменной реакции, c^o – начальная концентрация металла в инжестируемом растворе.

Высота второго пика обусловлена суммарным содержанием Co(II) и Ni(II):

$$H_2 = \Delta A_2^{Co} + \Delta A_2^{Ni} = \text{const} \cdot [\varepsilon_{CoR2} \cdot c^o_{Co} \cdot (1 - \exp(-k'_{Co} \cdot t_2)) + \varepsilon_{NiR2} \cdot c^o_{Ni} \cdot (1 - \exp(-k'_{Ni} \cdot t_2))] \quad (4).$$

Уравнения градуировочных графиков, полученные при введении в систему индивидуальных растворов металлов приведены в табл. 5.

Таблица 5 Аналитические характеристики ПИ-метода для определения Co(II) и Ni(II) на основе реакции между их комплексами с НТА и ПАР ($n = 6$, $P = 0.95$).

Металл	Уравнение регрессии $H = \Delta A = bx + a$ (r)	Конц-ный диапазон линейности, мкг/мл	$C_{\min}$, мкг/мл
Co(II)	$H_1 = 0.375 c^o_{Co} - 0.002$ (0.9991)	0.2 – 2.5	0.02
	$H_2 = 0.744 c^o_{Co} - 0.002$ (0.9999)	0.1 – 1.2	0.01
Ni(II)	$H_2 = 0.198 c^o_{Ni} - 0.001$ (0.9998)	0.2 – 5.0	0.02

Результаты проверки правильности и воспроизводимости результатов анализа представлены в табл. 6. Производительность системы — 40 проб в час.

Таблица 6. Результаты анализа искусственных смесей Co(II) и Ni(II) ПИ-методом на основе реакций между комплексами металлов с НТА и ПАР ($n = 6$, $P = 0.95$).

Содержание металлов, мкг/мл							
Введено		Найдено Co(II)			Найдено Ni(II)		
Co(II)	Ni(II)	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП
1.00	1.00	0.99 ± 0.02	0.02	99	1.01 ± 0.02	0.02	101
1.00	0.50	1.00 ± 0.03	0.03	100	0.50 ± 0.03	0.06	100
1.00	0.20	1.02 ± 0.03	0.03	104	0.21 ± 0.02	0.09	105
0.50	1.00	0.51 ± 0.03	0.06	102	1.03 ± 0.03	0.03	103
0.20	0.50	0.19 ± 0.01	0.05	95	1.01 ± 0.03	0.03	101
0.50	0.50	0.53 ± 0.03	0.04	106	0.51 ± 0.04	0.07	102

ПИ-метод на основе реакции металл-ЦН – ЭДТА. Кинетические различия, установленные при изучении реакции между комплексами металлов с ЦН и ЭДТА, позволили разработать еще один подход к анализу бинарных смесей Cu(II) – Zn(II), базирующийся на использовании ПИ-системы с двумя реакционными зонами (рис. 5). Такая система отличается от классической тем, что здесь два равных микрообъема раствора комплексов синхронно вводятся в разные потоки носителя. Первая инжестируемая зона практически сразу поступает в проточную ячейку спектрофотометрического детектора, непрерывно регистрирующего оптическую плотность проточного раствора при 610 нм. Вторая инжестируемая зона сначала сливается с потоком раствора атакующего лиганда R2 (ЭДТА) и проходит через спиральный реактор L₂, где происходит вытеснение ЦН из его комплекса с цинком, а комплекс меди практически не разрушается.

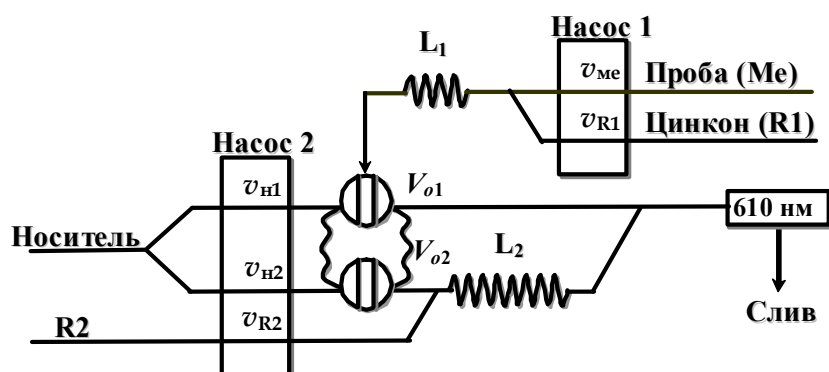


Рис. 5 Схематическое изображение ПИ-системы с двухканальным инжектором для анализа смеси Cu(II) и Zn(II) по реакции Me-ЦН – ЭДТА.

Высота первого регистрируемого пика ($t = t_1$) соответствует суммарной концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) в инжестируемой пробе:

$$H_1 = H_{1,Cu} + H_{1,Zn} = \text{const} \cdot [\varepsilon_{CuCN} \cdot c_{Cu}^0 \cdot \exp(-k'_{Cu} \cdot t_1) + \varepsilon_{ZnCN} \cdot c_{Zn}^0 \cdot \exp(-k'_{Zn} \cdot t_1)] \quad (5).$$

Высота второго пика, регистрируемого при $t = t_2$, отвечает концентрации только ионов меди, так как комплекс цинка с ЦН полностью распадается:

$$H_2 = H_{2,Cu} = \text{const} \cdot \varepsilon_{Cu} \cdot c_{Cu}^0 \cdot \exp(-k'_{Cu} \cdot t_2) \quad (6).$$

Типичная ПИА-регистраграмма с двумя раздельными пиками представлены на рис. 6.

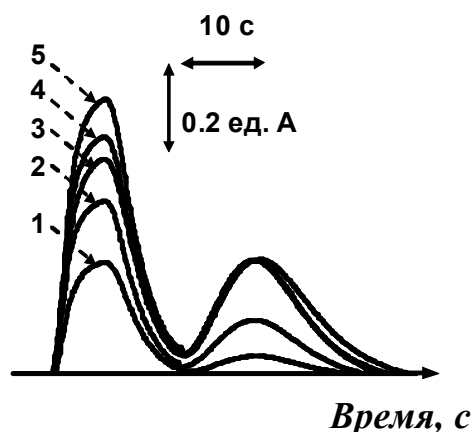


Рис. 6. Типичная ПИА-регистраграмма, полученная при введении в систему растворов смесей меди и цинка. Соотношение начальных концентраций металлов (c_{Cu}^0/c_{Zn}^0 (мкг/мл)) в растворах их смеси: 1 – 1:5 (1.0:0.2); 2 – 1:2 (1.0:0.5); 3 – 5:1 (0.2:1.0); 4 – 2:1 (0.5:1.0); 5 – 1:1 (1.0:1.0).

Временное расстояние между двумя пиками зависит от объема пробы, скорости потоков и длин смесительных спиралей. Найденные оптимальные значения параметров используемой ПИ-системы были: скорости потоков, мл/мин: $v_{Me} = 1.2$,

$\nu_{R1} = 0.6$, $\nu_{H1} = 2.2$, $\nu_{H2} = 1.5$, $\nu_{R2} = 0.6$; длины реакционных спиралей, см: $L_1 = 120$, $L_2 = 300$; $V_o = 300$ мкл; $c^o_{ЦН} = 0.2$ мМ, $c^o_{ЭДТА} = 0.1$ мМ; рН 9.5.

Соответствующие аналитические характеристики предложенного метода приведены в табл. 7.

Таблица 7. Аналитические характеристики индивидуального определения $Cu(II)$ и $Zn(II)$ с помощью ПИ-метода на основе реакции между комплексами металлов с ЦН и ЭДТА ($n = 5$, $P = 0.95$).

Металл	Уравнение регрессии $H = \Delta A = bx + a$ (r)	Конц-ный диапазон линейности, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл
Cu(II)	$H_1 = 0.280 c^o_{Cu} - 0.003$ (0.9999)	0.1 – 3.5	0.03
	$H_2 = 0.165 c^o_{Cu} - 0.002$ (0.9989)	0.2 – 6.0	0.05
Zn(II)	$H_1 = 0.103 c^o_{Zn} - 0.002$ (0.9998)	0.3 – 10.0	0.06

Правильность и воспроизводимость метода была подтверждена на примере анализа искусственных смесей (табл. 8) и различных фармацевтических препаратов (табл. 9). Производительность анализа — 90 проб в час.

Таблица 8. Результаты анализа искусственных смесей $Zn(II)$ и $Cu(II)$ на основе реакции между комплексами металлов с ЦН и ЭДТА ($n = 6$, $P = 0.95$).

Содержание металлов, мкг/мл							
Введено		Найдено $Cu(II)$			Найдено $Zn(II)$		
Cu(II)	Zn(II)	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП
0.20	1.00	0.198 ± 0.006	0.03	99	0.97 ± 0.05	0.05	97
0.50	1.00	0.51 ± 0.02	0.03	102	0.97 ± 0.06	0.06	97
1.00	1.00	1.01 ± 0.02	0.02	101	0.98 ± 0.07	0.06	98
1.00	0.50	1.00 ± 0.03	0.03	100	0.48 ± 0.05	0.03	97
1.00	0.20	1.02 ± 0.04	0.04	102	0.20 ± 0.01	0.05	100

Таблица 9. Результаты анализа фармацевтических препаратов ($n = 6$, $P = 0.95$).

Проба	Содержание меди, мг/г		Содержание цинка, мг/г	
	Найдено ПИ-методом	Аттестован- ное значение	Найдено ПИ-методом	Аттестован- ное значение
Капли «Береш плюс»^{*)}	1.24 ± 0.04	1.25	5.5 ± 0.2	5.5
Витамины: «Центрум»	1.40 ± 0.05	1.43	10.3 ± 0.4	10.6
«Витрум Остеомаг»	0.48 ± 0.03	0.51	3.7 ± 0.1	3.8

^{*)} значения даны в мкг/мл для препарата, разбавленного в 200 раз.

Проточно-инжекционный метод анализа смесей Cu(II) и Zn(II) на основе редокс-реакций с участием реагента Фентона

Методология ПИА открывает возможности использовать нетрадиционные подходы, связанные с применением неустойчивых аналитических реагентов. Наиболее перспективными в этом аспекте представляются окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием или образованием водорастворимых свободных радикалов. Особого внимания заслуживает развитие дифференциально-кинетического подхода анализа смесей на основе реакций свободнорадикального окисления различных органических реагентов в присутствии солей переходных металлов. Нами была подробно изучена возможность реализации такого подхода с использованием гидроксид-радикалов ($\cdot\text{OH}$). Известно, что под действием этих радикалов может происходить разрыв двойной связи ($\text{N}=\text{N}$) и разрушение сопряженной π -системы молекулы хромофорного реагента, что приводит к распаду структуры ароматического кольца и обесцвечиванию его раствора. Для получения гидроксид-радикалов в условиях ПИ-системы выбрана реакция окисления пероксида водорода в присутствии ионов железа.

Эксперимент показал, что как ЦН, так и некоторые его металлокомплексы подвергаются разложению под действием реагента Фентона. При этом скорость процесса существенно зависит от природы металла-комплексобразователя. Так, обесцвечивание комплексов Cu(II) с ЦН практически не наблюдается, в то время как разрушение комплексов других металлов происходит мгновенно. Исключение составляют комплексы Zn(II), Co(II) и Ni(II), которые разрушаются во времени.

Данная реакционная система была применена для дифференциально-кинетического анализа бинарных смесей Cu(II) и Zn(II). Анализ проводили с использованием ПИ-системы с перекрывающимися зонами, изображенной на рис. 7.

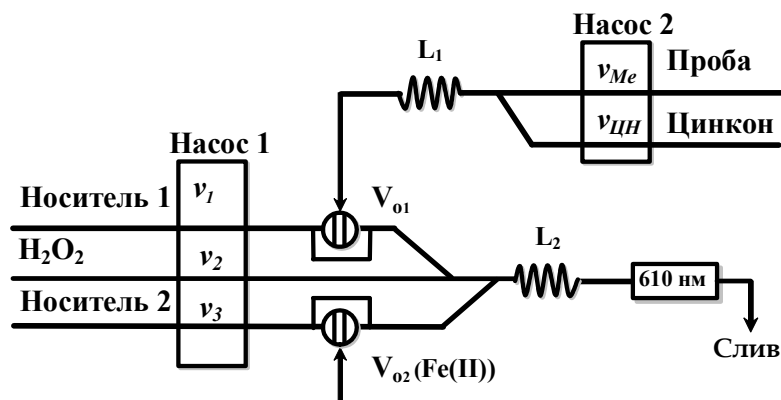


Рис. 7. Схематическое изображение ПИ-системы для одновременного определения ионов Cu(II) и Zn(II) по реакции разложения их комплексов под действием реагентом Фентона.

С помощью двухканального инжектора в разные потоки носителей (боратного буферного раствора и воды) синхронно вводились определенные объемы растворов комплексов металла с ЦН (V_{01}) и ионов железа (V_{02}). По отдельному каналу прокачивался раствор пероксида водорода. В определенной точке системы все потоки сливались в один, который поступал сначала в реакционную спираль L_2 , а затем в проточную кювету детектора. Наилучшие результаты были получены при следующих операционных параметрах системы: скорости потоков, мл/мин: $v_{\text{Me}} = 1.4$, $v_{\text{ЦН}} = 0.7$, $v_1 = 1.4$, $v_2 = v_3 = 0.6$; длины реакционных спиралей: $L_1 = 120$ см., $L_2 =$

180 см; $V_{o1} = 1000$ мкл., $V_{o2} = 20$ мкл; $c^o_{ЦН} = 0.2$ мМ, $c^o_{H_2O_2} = 1.0$ М, $c^o_{Fe(II)} = 5.0$ мМ; рН 9.0.

В общем случае, при условии, что $V_{o1} \gg V_{o2}$, в объединенном потоке происходит формирование двух реакционных зон (рис. 8а). Во фронтальной реакционной зоне, содержащей ионы железа(II) и пероксида водорода, протекает реакция окисления комплексов металлов с ЦН под действием образующихся гидроксид-радикалов. В хвостовой части (вторая реакционная зона на рис. 8а), где ионы железа отсутствуют, окисление комплексов возможно только под действием пероксида водорода. Благодаря этому детектор регистрирует два пика, один из которых характеризует разложение комплексов под действием гидроксид-ионов, а второй — пероксида водорода. При введении в ПИ-систему индивидуальных растворов цинка на ПИА-регистраграмме наблюдали только второй пик, так как в первой реакционной зоне комплекс цинка с ЦН полностью разрушался (рис. 8б). Напротив, в случае меди регистрировали один широкий пик, поскольку разрушение его комплекса с ЦН под действием реагента Фентона в данных условиях не происходило (рис. 8в).

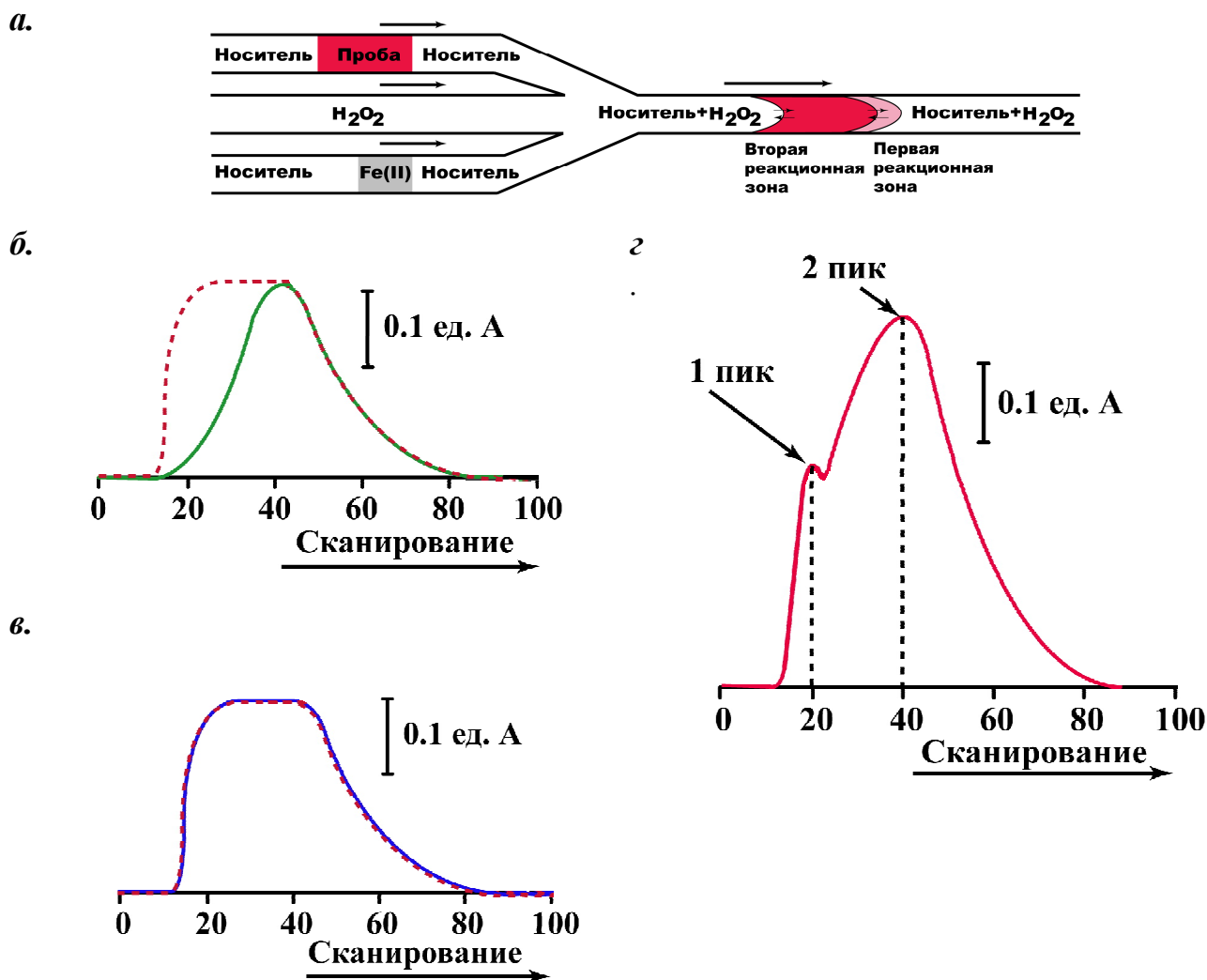


Рис. 8. Схематическое изображение концентрационного профиля реакционного потока (а) и типичные сигналы, полученные при введении в ПИ-систему растворов комплексов $Zn(II)$ (б), $Cu(II)$ (в) и их смеси (з). Пунктиром представлены сигналы, полученные в отсутствие ионов $Fe(II)$.

При введении бинарной смеси Cu(II) и Zn(II), регистрировали дуплетный сигнал: высота первого пика была обусловлена содержанием в пробе ионов меди, а второго — суммарным содержанием ионов меди и цинка (рис. 8г):

$$H_1 = \Delta A_t^{Cu} \quad (7a),$$

$$H_2 = \Delta A_t^{Cu} + \Delta A_t^{Zn} \quad (7b).$$

Соответствующие аналитические характеристики предложенного метода приведены в табл. 10.

Таблица 10. Аналитические характеристики индивидуального определения Cu(II) и Zn(II) с помощью ПИ-метода на основе реакции между комплексами металлов с ЦН и «in situ» генерируемыми гидроксид радикалами ($n = 6$, $P = 0.95$).

Металл	Уравнение регрессии $H = \Delta A = bx + a$ (r)	Конц-ный диапазон линейности, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл
Cu(II)	$H_1 = 0.147 c_{Cu}^o - 0.002$ (0.9996) $H_2 = 0.129 c_{Cu}^o + 0.001$ (0.9998)	0.2 – 6.5	0.04
Zn(II)	$H_2 = 0.092 c_{Zn}^o - 0.001$ (0.9999)	0.3 – 10.0	0.06

Результаты проверки правильности и воспроизводимости анализа синтетических смесей предложенным ПИ-методом представлены в табл. 11.

Таблица 11. Результаты анализа смесей Zn(II) и Cu(II) на основе разложения их комплексов с ЦН под действием реагента Фентона ($n = 6$, $P = 0.95$).

Проба	Содержание металлов, мкг/мл							
	Введено		Найдено Cu(II)			Найдено Zn(II)		
	Cu(II)	Zn(II)	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП	$\bar{x} \pm (t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n})$	s_r	ПП
Синтетические смеси	2.50	2.50	2.52 ± 0.04	0.02	101	2.55 ± 0.07	0.03	102
	1.00	1.00	0.97 ± 0.03	0.03	97	1.00 ± 0.02	0.02	100
	0.50	0.50	0.49 ± 0.01	0.02	98	0.53 ± 0.03	0.05	106
	2.00	1.00	2.02 ± 0.03	0.01	104	0.96 ± 0.04	0.04	96
	1.60	0.80	1.61 ± 0.02	0.02	101	0.84 ± 0.04	0.05	105
	2.50	0.50	2.50 ± 0.03	0.01	100	0.53 ± 0.03	0.05	106
	2.00	0.40	2.02 ± 0.03	0.01	101	0.42 ± 0.02	0.04	113
	1.00	0.20	1.01 ± 0.03	0.03	101	0.24 ± 0.05	0.20	120
	2.00	0.20	2.00 ± 0.02	0.01	100	0.25 ± 0.06	0.23	125
Латунь	1.92	0.75	1.94 ± 0.03	0.01	101	0.76 ± 0.04	0.05	101

Производительность метода — до 90 проб в час.

Проточно-инжекционный метод определения золота(III) на основе каталитической реакции пероксодисульфатного окисления хромофорных реагентов

В основу создания ПИ-метода определения микроконцентраций золота(III) была положена установленная нами его каталитическая активность в гомогенных реакциях пероксодисульфатного окисления различных хромогенных реагентов, а именно группы сульфоталеинов (феноловый красный, ФК; бромфеноловый

красный, БФК; пирокатехиновый фиолетовый, ПФ), производных ксантена (бром-пирогаллоловый красный, БПК) и феназина (нейтральный красный, НК; галлоцианин Ц, ГЦ; метиленовый голубой, МГ).

Реакции пероксодисульфатного окисления хромофорных реагентов. Нами получены экспериментальные данные по кинетике реакций пероксодисульфатного окисления выбранных хромофорных реагентов в хлоридно-цитратных буферных растворах ($\text{pH} = 1.0\text{--}5.0$). Исследования проводили с использованием трехканальной ПИ-системы (рис. 9), сканируя спектры поглощения реагентов (400–700 нм) в режиме «остановленного потока» с интервалом 60 с. При этом скорости всех потоков составляли 2.8 мл/мин, а расстояние от точки смешения потоков до проточной кюветы детектора — 5 см, что обеспечивало возможность кинетических измерений менее чем через 1 с после начала реакции. Результаты оценки эффективных констант скорости пероксодисульфатного окисления изученных реагентов при разных pH среды приведены в табл. 12. Видно, что окисление изученных органических реагентов пероксодисульфат-ионом протекает относительно медленно. Анализируя литературные данные, можно было заключить, что d-металлы с переменным зарядом, в частности ионы золота, способны катализировать данные реакции по ионно-координационному механизму.

Таблица 12. Спектрофотометрические характеристики растворов реагентов и результаты оценки эффективных констант скорости их пероксодисульфатного окисления в хлоридно-цитратных буферных средах ($\mu=0.1$, 20°C).

Реагент	pH	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$, л моль $^{-1}$ см $^{-1}$	H_0 , ед. А	$k' \times 10^3$, с $^{-1}$
БФК	2.0	454	1.44	0.724	0.60 ± 0.02
	4.5	451	1.68	0.838	0.40 ± 0.02
БПК	2.0	530	0.60	0.600	0.34 ± 0.02
	4.5	559	1.00	1.000	0.10 ± 0.01
НК	2.0	530	1.50	0.600	4.6 ± 0.2
	4.5	523	0.98	0.392	1.3 ± 0.1
МГ	2.0	656	9.10	0.455	0.50 ± 0.02
	4.5		13.08	0.725	0.10 ± 0.01
ГЦ	2.0	536	0.42	0.419	3.5 ± 0.2
	4.5	600	0.40	0.397	1.2 ± 0.1

Реакции окисления хромогенных реагентов в присутствии ионов золота (III). Для сравнительного изучения каталитической активности золота(III) в реакциях пероксодисульфатного окисления ПФ, БФК, БПК и аналогов феназина применяли трехканальную ПИ-систему (рис. 9). По первому каналу пропускали фоновый электролит, по второму — хромофорный реагент (1×10^{-4} М), по третьему — водный раствор пероксодисульфата натрия (0.01 М). Регистрировали уменьшение светопоглощения инжектируемого раствора в виде отрицательного пика ($\text{H} = |-\Delta A|$) при предварительно выбранном значении λ_{max} .

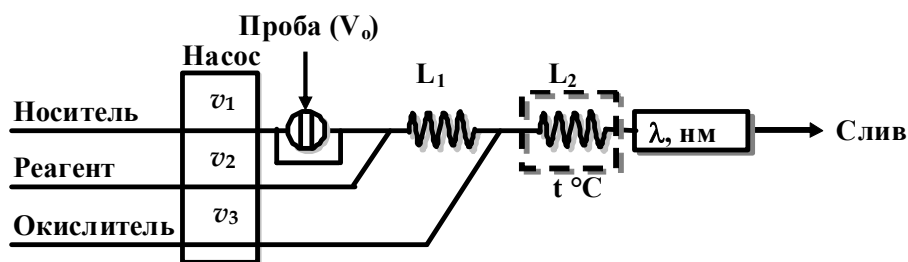


Рис. 9. Схематическое изображение ПИ-системы, используемой при проведении эксперимента.

Установлено, что ионы золота(III) оказывают наибольшее влияние на процесс окисления БПК, особенно в слабокислой среде (pH 4.6). В случае окисления красителей ряда сульфоталеинов (ПФ, БФК) его эффект незначителен. Степень влияния золота(III) на реакцию пероксодисульфатного окисления аналогов феназина меньше, чем на окисление БПК, и убывает в ряду МГ > ГЦ > НК. На основании полученных результатов, в качестве индикаторной реакции для создания ПИ-метода определения ионов золота в многокомпонентных растворах была выбрана реакция пероксодисульфатного окисления БПК.

Определение золота по реакции пероксодисульфатного окисления бромпирогаллолового красного. Эксперимент показал, что максимальное значение каталитического сигнала золота достигаются при следующих химических и гидродинамических параметрах ПИ-системы (скорости потоков, мл/мин: $v_1 = 2.8$, $v_2 = 0.6$, $v_3 = 0.8$, длины реакционных спиралей, см: $L_1 = 30$, $L_2 = 120$; $V_0 = 500$ мкл; $c_{\text{БПК}}^0 = 0.1$ мМ, $c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0 = 10.0$ мМ; фоновый электролит (0.1 М NaCl + 1×10^{-3} М HCl); pH = 4.5; $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм; $t = 40^\circ\text{C}$). При этом наибольшее мешающее влияние оказывают ионы платиновых металлов, а также Cu(II), Fe(III) и Hg(II). Поэтому необходимо было подобрать ингибитор, снижающий каталитическое действие этих металлов без изменения каталитической активности ионов золота. Среди органических веществ, которые потенциально могут ингибировать окислительно-восстановительные реакции в результате образования с катализатором каталитически неактивных комплексов, нами были испытаны соли полиаминокарбоновых кислот, в частности ЭДТА и его аналоги, 1,10-фентантролин, щавелевая и сульфаниловая кислоты, которые добавляли в раствор красителя. Наилучшие результаты были получены при введении ЭДТА (рис. 10).

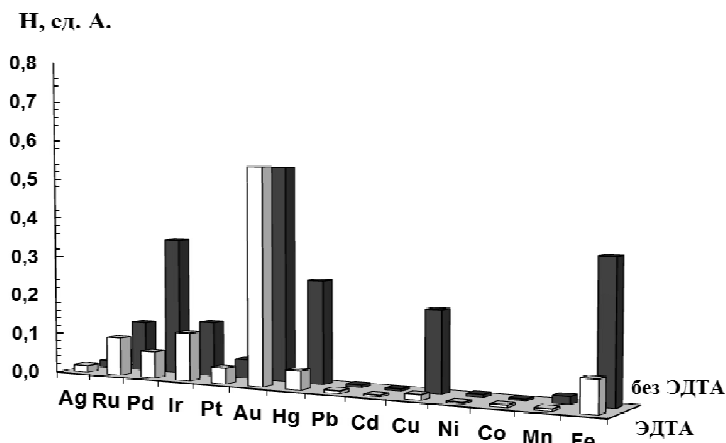


Рис. 10. Каталитический эффект ионов золота(III) и других металлов в реакции окисления БПК пероксодисульфат-ионом в отсутствие и в присутствии ЭДТА.

Как видно из представленной гистограммы, высота каталитического сигнала золота(III) не изменяется при введении ЭДТА в реакционный поток. Напротив, происходит существенное уменьшение сигналов, обусловленных каталитическим действием ионов Cu(II), Fe(III), Hg(II) и Pd(II). Таким образом, использование ЭДТА позволяет достичь высокой избирательности выбранной индикаторной реакции в отношении ионов золота(III).

В найденных оптимальных условиях высота H детектируемого сигнала линейно зависит от концентрации золота в диапазоне 0.1 – 1.0 мкг/мл и описывается следующим уравнением:

$$H = 0.751 \cdot [Au] - 0.028 \quad (r = 0.9997). \quad (8).$$

Предел обнаружения золота составляет 0.01 мкг/мл.

В табл. 14 представлены результаты оценки правильности и воспроизводимости определения золота на фоне матриц разного химического состава, имитирующего промывные воды ванн золочения.

Таблица 14. Результаты ПИ-определения золота(III) в модельных растворах, имитирующих состав промывных вод ванн золочения ($n = 4$, $P = 0.95$).

Состав смеси	Содержание золота, мкг/л		s_r	ПП, %
	Введено	Найдено		
Au:Pt:Cd:Zn (1:90:30:30)	0.10	0.11 ± 0.01	0.06	110
	0.20	0.21 ± 0.02	0.06	105
	0.50	0.52 ± 0.02	0.02	104
Au:Pt:Ru:Ir (1:4:2:2)	0.10	0.09 ± 0.01	0.04	90
	0.20	0.19 ± 0.01	0.02	95
	0.50	0.51 ± 0.01	0.008	102
Au:Cu (1:10)	0.10	0.11 ± 0.01	0.06	110
	0.20	0.20 ± 0.02	0.04	100
	0.50	0.52 ± 0.02	0.01	104
	1.00	0.99 ± 0.01	0.006	99

Производительность метода — 120 проб в час при объеме пробы 500 мкл.

ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснованы и реализованы дифференциально-кинетические подходы к проточно-инжекционному спектрофотометрическому детектированию соединений, для которых характерно совпадение полос электронных спектров поглощения. Предложены рациональные схемы и найдены оптимальные параметры проточно-инжекционных систем, обеспечивающих максимальное кинетическое разделение и определение d-элементов в сложных по составу растворах с пределами обнаружения — 0.01 – 0.06 мкг/мл. Производительность анализа — 30 – 120 проб в час при объеме пробы 200 – 1000 мкл.
2. Получены кинетические данные, характеризующие спектрофотометрические реакции комплексообразования и лигандного обмена с участием ионов ряда переходных и непереходных металлов, ароматических азосоединений и полидентантных карбоксиалкилированных аминов в режиме проточно-инжекционного анализа. Принцип одновременного кинетического разделения на основе мониторинга лиганднообменных реакций в комплексах металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и цинконом под действием комплексонов использован для одновременного определения Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II) в их смесях. На примере бинарных смесей ионов Co(II) и Ni(II) по реакции их нитрилотриацетатных комплексов с 4-(2-пиридилазо)резорцином реализован подход, основанный на регистрации дуплетных пиков в одноканальной проточно-инжекционной системе с двумя реакционными зонами. Выявлены особенности формирования сигнала в такой системе и получены уравнения, характеризующие зависимости параметров сигнала от объемной скорости потока и инжестируемого объема пробы.
3. Показаны новые аналитические возможности использования реакции Фентона. Обнаружены кинетические различия процессов окисления комплексов Cu(II) и Zn(II) с цинконом под действием гидроксид-радикала, которые положены в основу дифференциально-кинетического анализа их смесей в режиме проточно-инжекционной спектрофотометрии.
4. Получены экспериментальные данные по влиянию ионов металлов на кинетику реакций пероксодисульфатного окисления хромофорных реагентов группы сульфоталеинов (феноловый красный; бромфеноловый красный; пирокатехиновый фиолетовый), производных ксантена (бромпирогаллоловый красный) и феназина (нейтральный красный; галлоцианин Ц, метиленовый голубой) в хлоридно-цитратных буферных растворах (pH = 1.0–5.0). Установлена высокая каталитическая активность ионов Au(III) в реакции пероксодисульфатного окисления бромпирогаллолового красного в присутствии этилендиамин-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты обеспечивающего эффект кинетического маскирования посторонних ионов ряда переходных и непереходных металлов.
5. Аналитические возможности разработанных проточно-инжекционных методов показаны на примере анализа фармацевтических препаратов (поливитамин), сплавов и других объектов.

ПУБЛИКАЦИИ, ОТРАЖАЮЩИЕ ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шпигун Л.К., Камилова П.М., Шушеначев Я.В. *Проточно-инжекционное определение золота(III) на основе каталитической реакции пероксодисульфатного окисления бромпирогаллолового красного* // Журн. аналит. химии. - 2002. -Т. 57, № 11. -С. 1231–1236.
2. Shpigun L.K., Kamilova P.M., Shushenachev Ya.V. *Flow-injection approach to differential kinetic resolution of binary mixtures of metal ions.* / «Instrumental methods of analysis. Modern trends and applications», Conference proceedings. Thessaloniki. Greece, 2003. -P. 56–59.
3. Shpigun L.K., Shushenachev Ya.V., Kamilova P.M. *Kinetic separation in flow injection spectrophotometry: simultaneous determination of Cu and Zn in a single run* // Anal. chim. acta. -2006. -V. 573–574. -P. 360–365.
4. Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. *Совместное спектрофотометрическое определение Cu(II) и Zn(II) на основе их кинетического разделения в системах проточно-инжекционного анализа* // Журн. аналит. химии. - 2007. -Т. 62, № 7. -С. 696–704.
5. Шпигун Л.К., Камилова П.М., Шушеначев Я.В. *Проточно-инжекционный спектрофотометрический метод каталитического микроопределения Au(III).* / Тез. док. Второго Всероссийского симпозиума по проточному химическому анализу. М.: ИОНХ РАН, 1999. -С. 61.
6. Камилова П.М., Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В. *Проточно-инжекционное определение следовых количеств Au(III) в хлоридных растворах.* / В сб. «Органические реагенты в аналитической химии.» Тез. докл. VII-ой Всероссийской конференции. Саратов: Саратовский ун-т, 1999. -С. 161.
7. Шпигун Л.К., Камилова П.М., Шушеначев Я.В. *Проточно-инжекционные методы определения платиновых металлов.* / Тез. докл. XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: ИОНХ РАН, 2001. -С. 194.
8. Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. *Проточно-инжекционное изучение пероксодисульфатного окисления ряда гетероциклических красителей в присутствии некоторых d-элементов.* / Тез. докл. Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». -М., 2002. -Т. 2. -С. 257–258.
9. Шпигун Л.К., Старушко Н.В., Камилова П.М., Шушеначев Я.В. *Эффект кинетического разделения ряда благородных металлов в проточно-инжекционных спектрофотометрических системах.* / Тез. докл. Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии». Краснодар, 2002. -С. 129.
10. Shpigun L.K., Kamilova P.M., Egorova N.V., Shushenachev Ya.V., Zolotov Yu.A. *Flow-injection kinetic-based systems for spectrophotometric determination of some metals.* / Book of abstracts 9th International conference on flow analysis. Geelong. Australia, 2003. -P. 55.

11. Shushenachev Ya.V., Shpigun L.K., Kamilova P.M. *Flow injection approaches to kinetic separation of some heavy metals using non-selective spectrophotometric reagents.* / Book of abstracts Trends in sample preparation. Austria, 2004. -С. 83.
12. Shushenachev Ya.V., Shpigun L.K., Kamilova P.M. *Flow-injection kinetic resolution of binary mixtures of heavy metal ions by using ligand exchange reactions.* / Book of abstracts European conference on analytical chemistry. Euroanalysis XIII. Spain. Salamanca, 2004. -Р. PS1–206.
13. Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. *Проточно-инжекционный анализ смесей металлов на основе их кинетического разделения в лигандообменных реакциях.* / Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России». М., 2004. -С. 90.
14. Shpigun L.K., Shushenachev Ya.V., Kamilova P.M. *Kinetic separation in flow injection spectrophotometry: simultaneous determination of Cu, Zn in one sample.* / Book of abstracts 4rd International conference «Instrumental methods of analysis. Modern trends and applications». Crete. Greece, 2005. -Р. 489.
15. Shpigun L.K., Shushenachev Ya.V., Kamilova P.M., Kolotyrkina I.Ya. *Flow injecttion kinetic-based systems for spectrophotometric determination of Co(II) and Ni(II) in complex mixtures.* / Book of abstracts 10th Conference on flow analysis. Porto. Portugal, 2006. -Р. 90.
16. Shushenachev Ya.V., Shpigun L.K., Kamilova P.M. *Flow Injection spectrophotometric method for differential kinetic determination of some heavy metals in their mixtures.* / Book of abstracts International congress on analytical sciences, ICAS-2006. Moscow, 2006. -Р. 410.
17. Shpigun L.K., Shushenachev Y.V., Kamilova P.M. *Determination of some nutritive metals in biological materials and pharmaceutical formulations.* / Book of abstracts 6th Anque international congress of chemistry. Puerto de la Cruz. Tenerife. (Spain), 2006. -Р. T5-21.
18. Шпигун Л.К., Марголин С.Л., Шушеначев Я.В. *Проточно-инжекционные методы анализа на основе ион-радикальных окислительно-восстановительных реакций.* / Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. -Р. 49.
19. Shpigun L.K., Margolin S.L., Shushenachev Ya.V. *Flow-Injection Spectrophotometric systems based on the Fenton reaction.* / Book of abstracts VII International symposium on flow-base analysis. Chiang May. Thailand, 2007. -Р. P–54.
20. Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. *Проточно-инжекционные методы дифференциально-кинетического определения Cu(II) и Zn(II).* / Тез. докл. VIII Украинской конференции по аналитической химии с международным участием. Одесса. Украина, 2008. -С. 164.

