

УДК 543.3:535.379

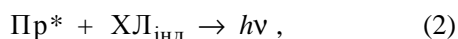
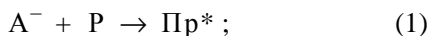
О.В. Зуй

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

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

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

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



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

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

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

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

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

© О.В. Зуй , 2005

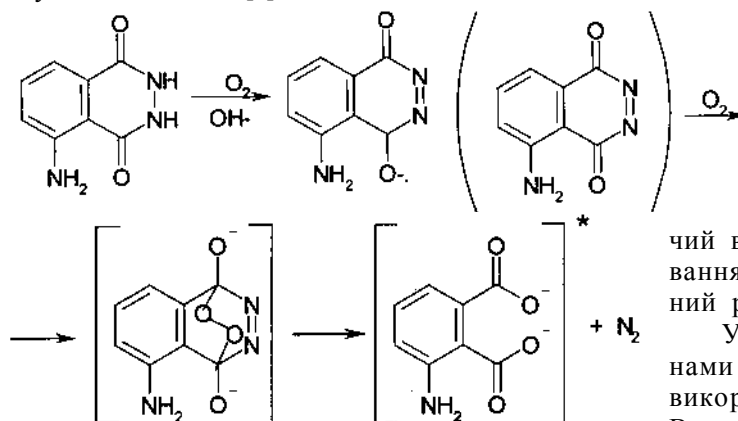
Метод має переваги перед рідиннофазною екстракцією: виключає використання токсичних органічних розчинників; скорочує час аналізу; досягає високої чутливості у зв'язку з концентруванням та з високою чутливістю детектування; дозволяє послідовно провести дві реакції, що проходять при різних рН — утворення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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Твердофазна хемілюмінесценція. Сорбція гетерополікислот. Для приготування розчинів ге-

Т а б л и ц я 1

Схеми реакцій утворення летких аналітичних форм для їх хемілюмінесцентного детектування

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

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

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

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

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

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

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

Т а б л и ц я 2

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

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

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

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

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

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

Т а б л и ц я 3

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

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

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

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

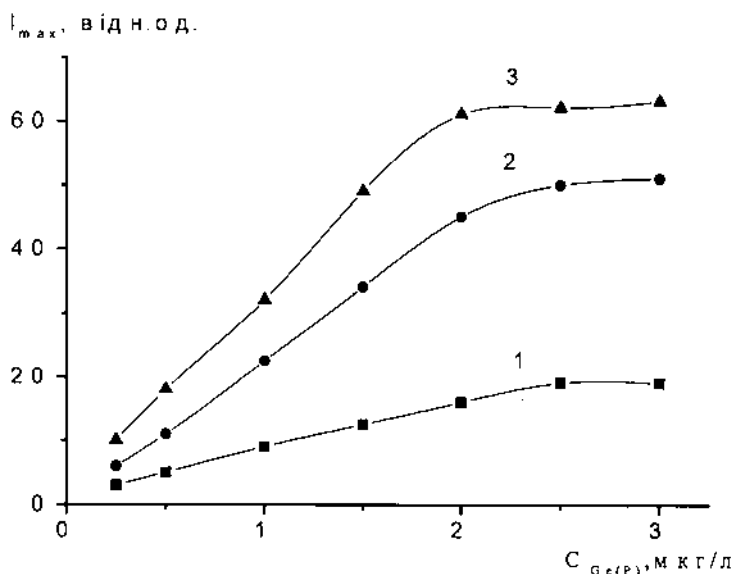


Рис. 1. Залежність хемілюмінесценції сорбатів гетерополікислот германію від концентрації Ge (1 — GeMo ГПК, 2 — GeVMo ГПК) та гетерополікислоти PVMo від концентрації P (3). Концентрації реагентів наведені в табл. 3.

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

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

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

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

Сорбція йонних асоціатів гетерополікислот з КПАР. В останні роки минулого сторіччя і в теперішній час публікуються роботи по концентруванню йонних асоціатів (ЙА) ГПК з катіонними ПАР на мембранних фільтрах. Подальший аналіз концентратів виконують атомно-абсорбційним, рентгено-флуоресцентним методами, спектрофотометричним у вигляді "сині" або розчиняють концентрат разом з фільтром в органічному розчиннику для подальшого аналізу. Про твердофазно-хемілюмінесцентний метод визначення аніонів та про використання в ньому йонних асоціатів як аналітичних форм для хемілюмінесцентного визначення гетерополітворюючих елементів, а також про застосування найбільш дешевого паперового фільтру для концентрування ГПК до наших досліджень не повідомлялось. Нами виявлена і вивчена цінна властивість йонних асоціатів ГПК з КПАР вступати в реакцію з лужним розчином люмінолу, в тому числі і на поверхні сорбенту. В лужному розчині йонний асоціат і гетерополікислота розкладаються і при цьому окиснюється люмінол з виділенням світла. Нами вперше показано, що йонні асоціати ГПК з четвертинними амонійними та піридинієвими основами можуть бути кількісно сконцентровані на найбільш дешевому паперовому фільтрі. При цьому досягається висока чутливість детектування люмінолом на поверхні сорбенту при

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

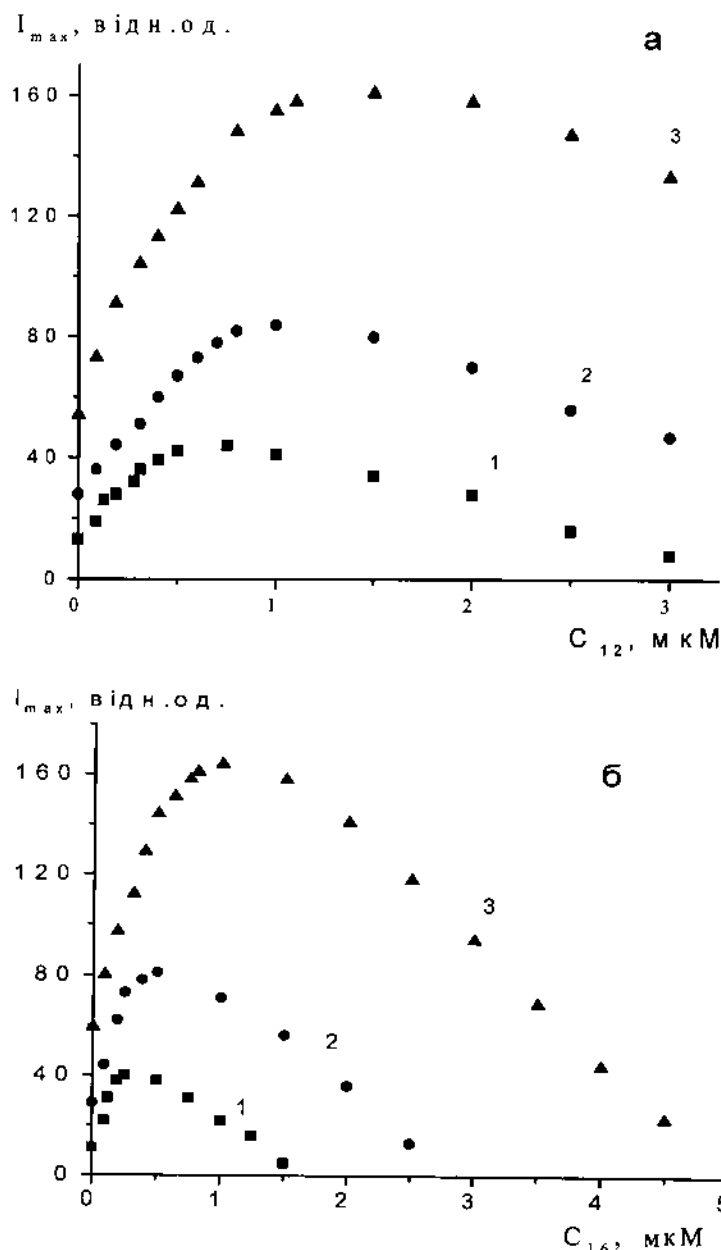


Рис. 2. Залежність хемілюмінесценції концентратів йонних асоціатів РVМо ГПК на фільтрах від концентрації C_{12} (а) і C_{16} (б). Концентрація фосфору: 1 — 0.4; 2 — 0.8; 3 — 1.6 мкг/л.

Вивчена ізомольярна серія ГПК — H_2L на прикладі РVМо ГПК. Розчин ГПК було замінено йонним асоціатом $[(C_{12})_4PVMo_{11}O_{40}]$ на фільтрі, до якого приливали різні концентрації H_2L . В двох серіях загальна молярна концентрація компонентів $[(C_{12})_4PVMo_{11}O_{40}] + [H_2L]$ складала $5 \cdot 10^{-6}$ та $1 \cdot 10^{-3}$ М. В обох випадках максимальна сума світіння спостерігалась при співвідношенні компонентів реакції 1:1, що свідчить про відновлення молекули ГПК однією молекулою H_2L . При відновленні ГПК авторами робіт [27, 28] зареєстровано наявність супероксид йон-радикалів $O_2^{\cdot-}$, проміжних сполук, методом електронного спінового резонансу.

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

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

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

Т а б л и ц я 4

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

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

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

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

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

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

Розроблені методики використовуються для аналізу вод різної природи.

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

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

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

1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилуминесцентный анализ. -К.: Техніка, 1966.
2. Garcia-Campana A.M., Baeyens W.R.G. Chemiluminescence in analytical chemistry. -New York; Basel: Marcel Dekker, 2001.
3. Зуй О.В., Гончарук В.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 1. -С. 68–79.
4. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецька А.В. // Химия и технол. воды. -1990. -12, № 1. -С. 29–42.
5. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецька А.В. // Fresenius' Z. Anal. Chem. -1989. -335, № 1. -Р. 45–48.
6. Калиниченко И.Е., Игольников В.Е. // Укр. хим. журн. -1973. -39, № 6. -С. 614–616.
7. Зуй О.В., Терлецька А.В. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351, № 2–3. -Р. 212–215.
8. Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1998. -20, № 6. -С. 592–597.
9. Зуй О.В. // Там же. -2000. -22, № 3. -С. 268–273.
10. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецька А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 443–451.
11. Зуй О.В. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351, № 2–3. -Р. 209–211.
12. Пилипенко А.Т., Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 3. -С. 230–234.
13. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецька А.В. // Там же. -1991. -13, № 9. -С. 847–851.
14. Зуй О.В. // Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвяч.

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

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

Надійшла 10.05.2005

УДК 541.49:543.426:546.65

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

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

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

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

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

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