

На правах рукописи

КИРЮЩЕНКОВ ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И СОРЕБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ 3,3',5,5'-ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗИДИНА ПЕРИОДАТОМ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



МОСКВА 2006

Работа выполнена в лаборатории кинетических методов анализа кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Беклемишев Михаил Константинович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Кузнецов Владимир Витальевич

кандидат химических наук,
доцент
Хомутова Елена Григорьевна

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова (ИОНХ) РАН

Защита состоится “ 15 ” февраля 2006 г. в 16 час. 15 мин. в ауд. 344 на заседании диссертационного Совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу:

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан “12 ” января 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук



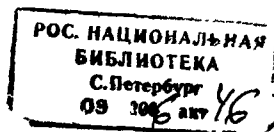
Торочешникова И.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Чувствительное и селективное, но в то же время простое и быстрое определение малых количеств металлов – важная задача аналитической химии, для решения которой целесообразно использовать каталитические методы анализа. Развиваемое в последние годы направление, основанное на проведении индикаторных реакций непосредственно на поверхности сорбентов – сорбционно-каталитический метод – часто позволяет повысить селективность и чувствительность определения по сравнению с проведением индикаторных реакций в растворах, создавать экспрессные и простые тест-методы. Осознанному выбору систем для разработки сорбционно-каталитических методик определения мешает недостаток знаний о механизмах протекания индикаторных реакций в растворе и фактическое отсутствие таких знаний о реакциях на носителях. В литературе нет примеров сопоставления действия ионов металлов в индикаторных реакциях, проводимых в растворе и на носителях.

Обычно в кинетических методах определения ионов металлов используют их каталитические свойства. В то же время, возможности каталитических методов могут быть расширены за счет использования не ускоряющего, а замедляющего действия аналитов. Так, при изучении каталитического действия марганца(II) в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом было обнаружено, что ее замедляют никель(II), цинк(II), кадмий(II) и некоторые другие ионы. Каталитических методов определения этих биологически активных металлов известно мало, а определение их малых количеств остается актуальным, в том числе в тест-варианте. В сорбционно-каталитическом методе названная реакция была использована только для определения марганца и кадмия. Практически не изучено в этой индикаторной реакции действие активаторов, хотя их применение в каталитических методах часто оказывается эффективным приемом. Отсутствуют также представления о механизме некаталитической реакции и действия в ней металлов-ингибиторов.

Цель настоящей работы – на примере модельной индикаторной реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом показать общность или различие оптимальных условий ее проведения и механизма действия в ней металлов (катализатора и ингибиторов) в растворе и на некоторых носителях; расширить возможности аналитического использования этой реакции за счет определения металлов-ингибиторов и использования органических реагентов в качестве активаторов.



Для достижения этой цели следовало решить следующие задачи:

- изучить кинетику и оптимальные условия индикаторной реакции в растворе в отсутствие и присутствии металлов-ингибиторов, сравнив полученные зависимости с аналогичными данными для катализатора – марганца(II);
- изучить возможность использования активаторов для повышения чувствительности и селективности определения ионов металлов по данной реакции;
- предложить объяснение причин ингибирующего действия Cd(II) , Ni(II) и Zn(II) и каталитического действия Mn(II) в реакциях окисления ариламинов периодатом;
- выбрать носители (в том числе с химически привитыми комплексообразующими группами и с нековалентно закрепленными лигандами), подходящие для проведения индикаторной реакции и наблюдения действия ионов металлов; исследовать влияние этих носителей на ускоряющий и замедляющий эффект ионов металлов в индикаторной реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом;
- показать возможность тест-определения ионов металлов с визуальной регистрацией сигнала.

Научная новизна работы.

- На примере модельной индикаторной реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом показана общность кинетических зависимостей и оптимальных условий проведения реакции (рН, концентрации компонентов) для катализатора – Mn(II) – и ингибиторов – Cd(II) , Ni(II) и Zn(II) – в растворе и на поверхности носителей. Сделано предположение о едином механизме реакции для рассматриваемых ионов в растворе и на носителях;
- на основании кинетических данных предложена схема окисления периодатом 3,3',5,5'-тетраметилбензидина; сделаны предположения о причинах каталитического и ингибирующего действия ионов металлов в этой реакции;
- обнаружено и использовано в аналитических целях каталитическое действие никеля(II) в присутствии диметилглиоксима в индикаторной реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом;
- показана возможность повышения селективности определения марганца за счет введения в индикаторную реакцию активатора – 2,2'-дипиридила;
- установлен характер действия кремнезема на каталитический или ингибирующий эффект никеля(II), кадмия(II) и цинка(II); показана взаимосвязь природы привитых к бумаге аминокарбоксильных групп и каталитического действия марганца(II) в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом.

Практическую значимость имеют разработанные с использованием реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом методики определения ионов металлов:

методика определения кадмия(II) по его ингибирующему действию в индикаторной реакции, проводимой на поверхности кремнезема "Сорбфил", в интервале содержаний $7 \cdot 10^{-3} - 0.4$ мкг;

методики определения никеля(II) по его каталитическому действию в присутствии диметилглиоксима в индикаторной реакции, проводимой

- в растворе в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл;
- на поверхности кремнезема "Сорбфил", в интервале содержаний $7 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-2}$ мкг;

тест-методики визуального определения

- кадмия(II) по его ингибирующему действию в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом, проводимой в варианте "сэндвич-прикладывания" после сорбционного выделения на кремнеземе в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл;
- никеля(II) по его каталитическому действию в индикаторной реакции в присутствии диметилглиоксима в растворе, в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-2} - 10$ мкг/мл;
- марганца(II) по его каталитическому действию в индикаторной реакции в присутствии 2,2'-дипиридила на поверхности фильтровальной бумаги, в интервале содержаний $1 \cdot 10^{-7} - 0.1$ мкг.

Методика определения никеля по его каталитическому действию в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом в присутствии диметилглиоксима в растворе применена для анализа колодезной воды и маргарина. Методика определения марганца(II) по его каталитическому действию в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом в присутствии 2,2'-дипиридила, проводимой на поверхности фильтровальной бумаги с визуальным контролем скорости, применена для анализа природной воды из скважин.

Автор выносит на защиту:

1. Результаты изучения кинетики и вероятную схему протекания реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом. Результаты обсуждения причин каталитического и ингибирующего действия ионов металлов в реакциях окисления ариламинов периодатом.
2. Результаты изучения влияния носителя (пластины кремнезема "Сорбфил") на ингибирующее действие кадмия(II), никеля(II) и цинка(II) и каталитическое действие никеля(II) в присутствии диметилглиоксима в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом.

3. Результаты изучения влияния носителей с привитыми аминокарбоксильными группами на каталитическое действие марганца(II) в индикаторной реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом.
4. Методику определения никеля(II) по впервые обнаруженному каталитическому действию в присутствии диметилглиоксима в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом.
5. Тест-методики определения металлов с помощью реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом с визуальным и инструментальным контролем скорости процесса:
 - кадмия(II) по ингибирующему действию в варианте "сэндвич-прикладывания";
 - никеля(II) по каталитическому действию в присутствии диметилглиоксима в растворе;
 - марганца(II) по его каталитическому действию в присутствии 2,2'-дипиридила на поверхности фильтровальной бумаги.
6. Методики определения никеля(II) и марганца(II) в объектах – природной воде и маргарине.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международных конференциях студентов и аспирантов "Ломоносов" (Москва, МГУ, 2000, 2001, 2002 и 2003 гг.), Всероссийском симпозиуме "Тест-методы химического анализа" (Москва, 2001 г.), Международном симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической химии" (Туапсе, 2002 г.), Международном Форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2003 г.), IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003 г.), VI Международном симпозиуме и выставке по загрязнению окружающей среды в Восточной Европе и СНГ (Прага, Чехия, 2003 г.), V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003" с международным участием (Санкт-Петербург, 2003 г.), Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России 2004" (Москва, 2004 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ (3 статьи, 12 тезисов докладов и 1 расширенные тезисы докладов).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 6 глав (в т.ч. 2 глав обзора литературы), выводов, заключения и списка литературы из 135 наименований. Общий объем работы – 162 машинописные страницы, включая 45 рисунков и 34 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

Глава I посвящена сорбционно-каталитическому методу анализа. В главе II рассмотрены наиболее чувствительные методы определения марганца (гл. II.1), никеля (гл. II.2), кадмия (гл. II.3) и цинка (гл. II.4) по их каталитическому и ингибирующему действию.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты, материалы, посуда, аппаратура, методика эксперимента. Использовали реактивы х.ч., ч.д.а. и ос.ч., воду, полученную очисткой дистиллированной воды на установке Millipore. В качестве носителей изучали сорбенты различного типа: кремнезем в виде пластин для тонкослойной хроматографии на полимерной подложке – "Сорбфил" (АО "Сорбполимер", Краснодар; диаметр частиц 5–17 мкм, связующее – золь кремниевой кислоты); фильтровальную бумагу с синей лентой; сорбционные бумажные фильтры с привитыми комплексообразующими группами. Сорбенты на основе фильтровальной бумаги представляли собой диски беззольного фильтра ("синяя лента") диаметром 2.5 см с химически привитыми группами: иминодиацетата (ИДА), этилендиаминтриацетата (ЭДАТА), диэтилентриаминтетрацетата (ДЭТАТА), триэтилентераминпентацетата (ТЭТАПА). Для проведения индикаторной реакции на сорбентах последовательно наносили на поверхность с помощью дозатора типа "Eppendorf" растворы ТМБ, буфера, металла и других компонентов, причем после нанесения каждого реагента фильтр высушивали потоком воздуха; началом реакции считали момент нанесения раствора периодата. Наблюдение за изменением оптической плотности растворов и бумажных фильтров проводили на фотометре КФК-3 (измерение пропускания), измерение интенсивности окраски продуктов на пластинах кремнезема и других сорбентах (коэффициента отражения сорбентов R) – на портативном колориметре-рефлектометре "Унифот-тест-405". В качестве аналитического сигнала использовали тангенсы углов наклонов прямолинейных участков кинетических кривых или оптическую плотность/коэффициент отражения, измеренные через фиксированное время (порядка 1 мин). Спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Shimadzu UV-2200". Для измерения pH растворов использовали прибор "Эксперт-001".

Проведение реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом в присутствии кадмия(II), никеля(II), цинка(II) и марганца(II) в растворе

3,3',5,5'-Тетраметилбензидин (ТМБ) как хромогенный реагент имеет преимущества перед другими ароматическими аминами, поскольку он не токсичен, его растворы устойчивы на воздухе, а промежуточный продукт его

окисления имеет интенсивную сине-зеленую окраску, удобную для визуального восприятия. Этот продукт Р ($\lambda_{\text{max}} = 370, 650 \text{ нм}$) представляет собой комплекс исходного диамина с хинондиимином R ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$), в который он и переходит при более глубоком окислении (во времени и при повышении концентрации периодата). Измерение скорости реакции *ТМБ* – *NaIO₄*, проводили по концентрации сине-зеленого продукта, поскольку ускоряющий или замедляющий эффект металлов в этом случае был выражен в наибольшей степени.

Определение Cd(II), Ni(II) и Zn(II) по их ингибирующему действию в растворе. Ингибирующее действие Cd(II), Ni(II) и Zn(II) в реакции окисления арилдиаминов периодатом было обнаружено ранее при изучении каталитического действия марганца(II). В нашу задачу входило систематическое исследование этого эффекта, оценка возможности его аналитического использования и сравнение кинетики и оптимальных условий действия катализатора – Mn(II) – и ингибиторов. Были получены зависимости скорости реакции от pH и концентраций реагирующих веществ. Наибольший ингибирующий эффект всех трех металлов-ингибиторов, а также максимальное действие описанного в литературе катализатора – марганца(II) – наблюдается при одном и том же значении pH 6.8. В литературе предполагается, что марганец(II) катализирует реакции окисления ароматических аминов по механизму попеременного окисления-восстановления, однако рассматриваемые металлы-ингибиторы – Cd(II) и Zn(II) – не имеют переменной степени окисления, и, вероятно, их механизм действия иной. Одинаковое значение pH максимальной скорости реакции *ТМБ* – *периодат* не может объясняться ионным состоянием металлов, т.к. они образуют комплексы, в том числе с гидроксид-ионом, различной устойчивости и должны были бы проявлять максимальное действие при различных pH. По-видимому, в оптимальных ионных формах при pH около 6.8 находится окислитель (периодат) или амин (*ТМБ*). Заметим, что как ингибирование названными металлами, так и катализ марганцем(II) проявляются и в случае окисления периодатом других арилдиаминов (например, *о*-дианизидина), то компонентом, определяющим условия проведения индикаторной реакции, является периодат. Совпадают и оптимальные концентрации реагирующих веществ, что может свидетельствовать о едином механизме действия Cd(II), Ni(II), Zn(II) и Mn(II) в растворе.

В выбранных условиях ($4.30 \cdot 10^{-4} \text{ М NaIO}_4$, $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ М ТМБ}$ для Cd(II); $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ М NaIO}_4$, $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ М ТМБ}$ для Ni(II); $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ М NaIO}_4$, $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ М ТМБ}$ для Zn(II)) были разработаны методики определения Cd(II), Ni(II) и Zn(II) в растворе (табл. 1). Предложенные методики определения никеля(II) и кадмия(II) каталитическим методом не отличаются высокой чувствительностью по сравнению с методиками, где упомянутые ионы выступают как катализаторы. В

то же время, использование ингибирующего эффекта расширяет возможности каталитического метода, и среди немногих работ определения ионов металлов-ингибиторов разработанные методики являются наиболее чувствительными.

Таблица 1. Метрологические характеристики методик определения Cd(II), Ni(II) и Zn(II) по реакции $TMB - NaIO_4$

Ион металла	Конц-ия ДМГ, М	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	s_r (концентрация)	c_{min} , мкг/мл
<i>Индикаторная реакция в растворе</i>				
Cd	–	$1 \cdot 10^{-2} - 0.1$	0.07 ($1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл)	$8 \cdot 10^{-3}$
Ni	Без ДМГ	0.5 – 3.0	0.06 (1 мкг/мл)	0.3
	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	0.02 ($5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл)	$1 \cdot 10^{-4}$
	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	0.02 ($5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл)	$5 \cdot 10^{-4}$
Zn	–	2 – 10	0.05 (5 мкг/мл)	0.8
<i>Индикаторная реакция на кремнеземе</i>				
Ион металла	Количество ДМГ, моль	Диапазон определяемых содержаний, мкг	s_r (кол-во металла)	c_{min} , мкг
Cd	–	$7 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$	0.03 ($3.5 \cdot 10^{-2}$ мкг)	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	Без ДМГ	$7 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$	0.08 ($3.5 \cdot 10^{-2}$ мкг)	$2 \cdot 10^{-3}$
	$6.8 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-2}$	0.08 ($3.5 \cdot 10^{-3}$ мкг)	$1 \cdot 10^{-4}$
Zn	–	$6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	0.05 ($5 \cdot 10^{-3}$ мкг)	$3 \cdot 10^{-3}$

Влияние ряда органических соединений на действие ионов металлов в индикаторной реакции. Один из способов повышения чувствительности каталитических методов – использование явления активирования, которое состоит в увеличении активности катализатора при введении активатора в систему. Из изучаемых нами металлов активаторы используются для определения марганца(II) и (гораздо реже) никеля(II), что, по-видимому, связано с тем, что у них существуют относительно устойчивые степени окисления, отличные от +2; примеров использования активаторов для определения каталитическим методом кадмия и цинка практически нет. Поэтому было решено ограничиться поиском активаторов для никеля и марганца.

Марганец. Как известно из литературы, азотсодержащие комплексоны могут являться как активаторами, так и ингибиторами каталитического действия марганца(II) в реакциях окисления ариламинов (например, *o*-дианизидина) периодатом. Кроме того, в литературе есть сведения об усилении каталитической активности марганца(II) на поверхности бумаги в привитыми ДЭТАТА-группами. Поэтому представлялось интересным изучить влияние аминокарбоксильных соединений на действие марганца(II) при проведении реакции в растворе, а затем выяснить закономерности действия этого металла при проведении реакции на носителе с привитыми аминокарбоксильными группами. В качестве комплексонов были выбраны иминодиуксусная кислота (ИДА), нитрилтриуксусная кислота (НТА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА). Были также изучены *o*-фенантролин и 2,2'-дипиридил (dipy), которые известны в качестве эффективных активаторов каталитического действия Mn(II) в ряде окислительно-восстановительных процессов.

Оказалось, что при проведении реакции в растворе 2,2'-дипиридил усиливает, а ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА и *o*-фенантролин – ослабляют каталитический эффект марганца в рассматриваемой реакции. Для сопоставления степени действия лигандов с константами устойчивости их комплексов с марганцем были построены градуировочные зависимости для определения $5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$ М ИДА, $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$ М НТА, $5 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$ М ЭДТА, $7 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ М ДТПА, а также $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ М *o*-фенантролина и $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ М dipy. Обнаружено, что корреляции между значениями β и пределами обнаружения комплексонов в разработанных методиках не наблюдается. Заметим лишь, что соединения, образующие наиболее устойчивые комплексы с марганцем(II), проявляют ингибирующее действие. Соединения, комплексы которых менее прочны, могут быть как ингибиторами, так и активаторами. Так, из литературы известно, что НТА и *o*-фенантролин, проявляющие ингибирующее действие в реакции $TMB - Mn(II) - NaIO_4$, являются активаторами каталитического действия марганца(II) в реакции окисления *o*-дианизидина периодатом. 2,2'-Дипиридил проявляет активирующее действие в реакции $TMB - Mn(II) - NaIO_4$, возможно, в связи с тем, что из всех рассмотренных нами лигандов образует наименее устойчивые комплексы с марганцем(II). По-видимому, на величину каталитического действия металла при образовании каталитически активного комплекса влияют в основном стерические факторы.

Никель. Поиск активаторов для никеля, проявляющего ингибирующее действие в реакции окисления ТМБ периодатом, был нетривиальной задачей. Это связано, во-первых, с ограниченным объемом литературных данных об

активаторах каталитического действия никеля, во-вторых, с отсутствием стандартного подхода к выбору активатора, и, наконец, с тем, что никель является ингибитором в изучаемой индикаторной реакции, и введение дополнительного лиганда в рассматриваемую систему могло дать непредсказуемые результаты. Рассматривались доступные и широко используемые реагенты, образующие с ионами никеля(II) устойчивые комплексные соединения: диметилглиоксим (ДМГ), нитрилтриуксусная кислота, нитрозо-R-соль, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), диэтилдитиокарбаминат натрия и 4-(2-пиридилазо) резорцин (ПАР). Было обнаружено, что нитрилтриуксусная кислота практически полностью подавляет замедляющее действие никеля(II), а ПАР практически не оказывает на него влияния. Введение нитрозо-R-соли, ПАН и диэтилдитиокарбамината натрия приводит к заметному увеличению скорости индикаторной реакции в присутствии никеля(II), однако их активирующий эффект выражен намного слабее, чем ДМГ. В отсутствие иона металла ДМГ лишь немного ускоряет реакцию, а в присутствии никеля скорость реакции сильно возрастает. Предварительно синтезированный диметилглиоксимат никеля проявляет такое же каталитическое действие, т.е. ускоряющее действие никеля в присутствии ДМГ, по-видимому, обусловлено самим комплексом $Ni(DMG)_2$.

Были уточнены условия проведения индикаторной реакции в присутствии ДМГ. Характер зависимостей скорости реакции от pH и концентраций компонентов индикаторной реакции остаются такими же, как в реакции, используемой для определения никеля по ингибирующему действию – оптимальные pH и концентрации компонентов реакции не изменяются.

Методика определения никеля в присутствии ДМГ в растворе. В пробирке объемом 10 мл смешивали: 3.9 мл боратного буферного раствора pH 6.8; 0.5 мл раствора Ni(II) (либо 0.5 мл дистиллированной воды в случае проведения реакции в отсутствие иона металла); 0.05 мл раствора диметилглиоксима (ДМГ) (либо 0.05 мл этанола в случае проведения реакции в отсутствие ДМГ); 0.05 мл раствора 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ), 0.5 мл раствора $NaIO_4$. Общий объем раствора составлял 5 мл. Во время добавления периодата включали секундомер, содержимое пробирки перемешивали и переносили в кювету фотометра ($l = 1$ см). Оптическую плотность измеряли при 650 нм относительно воды. Скорость реакции характеризовали светопоглощением продуктов через фиксированное время после добавления периодата (A_t).

Изменяя концентрацию ДМГ в системе, можно разрабатывать методики определения никеля в различных диапазонах концентраций. Метрологические характеристики методики определения никеля при двух концентрациях ДМГ приведены в табл. 1. Методики превосходят по чувствительности большинство известных методик определения никеля каталитическими методами.

Проведена сравнительная оценка селективности определения никеля по разработанным методикам в отсутствие и присутствии ДМГ, при этом изучено влияние ионов металлов, оказывающих заметное действие на индикаторную реакцию (табл. 2). При переходе от реакции без ДМГ к реакции в присутствии

ДМГ фактор селективности к Cd(II) и Zn(II) возрастает. Как в отсутствие, так и в присутствии ДМГ сильно мешают ионы Mn(II) .

Таблица 2. Влияние посторонних ионов на определение никеля(II) в растворе по реакции $\text{TMB} - \text{NaIO}_4$.
Приведены соотношения $c_{\text{посторонний ион}}/c_{\text{Ni(II)}}$, мешающие определению

Посторонний ион	Без ДМГ (1 мкг/мл никеля)	В присутствии ДМГ		
		В растворе ($1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл никеля)	В растворе "в присутствии носителя" (1 мкг/мл никеля)	В присутствии тартрата ($1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл никеля)
Mn(II)	10^{-6}	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	100
Fe(III)	1	1	—	1000
Co(II)	1	1	1	100
Cd(II)	0.1	10	10	1000
Zn(II)	0.1	100	—	100
Cu(II)	0.1	1	1	1000

Для повышения селективности определения никеля было использовано маскирование тартратом (табл. 2): определению $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл никеля мешают лишь 100-кратные количества Co(II) , Zn(II) и Mn(II) , а также 1000-кратные – Fe(III) , Cd(II) и Cu(II) . При использовании тартрата фактор селективности возрастает в 100–1000 раз, а в случае Mn(II) – на 7 порядков.

Методика тест-определения Ni(II) в растворе. Определение никеля проводили в стандартном 96-луночном планшете для биохимических исследований в оптимальных условиях проведения индикаторной реакции в растворе с визуальным и инструментальным контролем скорости. Аликвота отбираемой пробы для анализа составляла 200 мкл. Инструментальное измерение по интенсивности зеленого продукта позволяет определять $5 \cdot 10^{-3}$ – 0.1 мкг/мл никеля. Визуальный вариант предлагаемой тест-методики позволяет через 30 с после начала реакции различать окраски растворов, содержащих никель в концентрациях $5 \cdot 10^{-2}$ – 10 мкг/мл с интервалом полпорядка. Разработанная тест-методика характеризуется высокой селективностью: определению $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл Ni(II) мешают лишь 1000-кратные количества Fe(III) , Cd(II) и Cu(II) и 100-кратные – Mn(II) , Co(II) и Zn(II) .

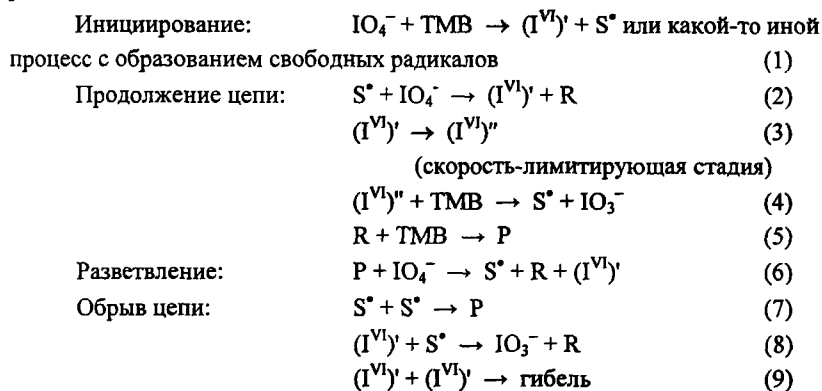
Предполагаемая схема протекания индикаторной реакции и действия в ней ионов металлов

В работе использовано в аналитических целях ингибирующее действие ряда металлов и каталитическое действие марганца. Представляло интерес рассмотреть причины влияния ионов металлов на скорость индикаторной реакции. Предложенный в литературе механизм реакции через попеременное окисление-восстановление иона металла-катализатора не объясняет замедляющего действия ионов металлов, для которых существует единственная устойчивая степень окисления. Мы попытались составить возможную схему протекания реакции *ТМБ – периодат*, основываясь на своих экспериментальных результатах и литературных данных о кинетике реакций с участием других окислителей.

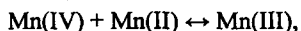
Схема некаталитической реакции. Совокупность экспериментальных и литературных данных заставила нас предположить, что индикаторная реакция протекает по цепному радикальному механизму. В качестве активных центров реакции рассматривали продукт одноэлектронного восстановления периодата, обозначаемый I^{VI} , и одноэлектронного окисления ТМБ, обозначаемый S^* . Как вытекает из вида полученных нами кинетических кривых, образование продукта Р на начальном этапе происходит автоускоренно, что заставляет предполагать разветвление цепей. Были записаны стадии радикального процесса, на основании которых составлены кинетические уравнения: $w = k[P]^{3/2} [IO_4]^{1/2} [ТМБ]^0$ (в предположении, что S^* более устойчив, чем I^{VI}) и $w = k[P]^{1/2} [IO_4]^{1/2} [ТМБ]^1$ (в предположении, что S^* менее устойчив, чем I^{VI}). Обработка полученных экспериментальных кинетических кривых при различных концентрациях ТМБ и периодата показала, что их линейаризация возможна только для следующего уравнения: $w = k[P]^{1/2} [IO_4]^{1/2} [ТМБ]^0$ (коэффициент детерминации $R=0.92-0.94$). Такой вид кинетического уравнения удастся объяснить лишь в предположении, что скорость-лимитирующая стадия продолжения цепи заключается в том, что один из активных центров реакции претерпевает медленное превращение (например, взаимодействует с водой или компонентами буферной системы), образуя какую-то более реакционноспособную форму, которая затем быстро продолжает цепь. Какой же это активный центр? Как уже отмечено выше, компонентом, определяющим условия проведения индикаторной реакции, является *периодат*, а замедляющий эффект металлов наиболее выражен именно в реакциях окисления *периодатом* (но не, например, пероксидом или персульфатом). В качестве восстановителей при этом могут выступать, наоборот, *различные* ариламины и даже гидрохинон. Поэтому можно заключить, что претерпевающий медленное превращение активный центр – это иод(VI); обозначим его исходную форму как (I^{VI}) , а

конечную как $(I^{VI})''$. (Отметим, что в литературе описаны различные формы иода(VI).)

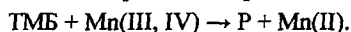
В итоге мы получили следующую схему протекания некаталитической реакции.



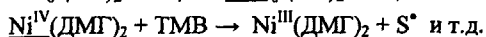
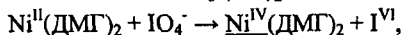
Интерпретация роли металлов в индикаторной реакции. Катализ марганцем(II), как предлагается в литературе и подтверждено нами в отдельных экспериментах, скорее всего, объясняется ускорением стадии инициирования, которую следует дополнить процессами:



а в дополнение к реакциям продолжения цепи (2–5) будет протекать реакция:



Ускоряющее действие никеля в присутствии диметилглиоксима, как показано выше, по-видимому, обусловлено комплексом $Ni(ДМГ)_2$. Известно, что ДМГ может стабилизировать высшие степени окисления никеля (III или IV). Каталитическое действие никеля в таком случае может объясняться окислением $Ni^{II}(ДМГ)_2$ периодатом до $Ni^{IV}(ДМГ)_2$, который затем быстро окисляет ТМБ, восстанавливаясь до $Ni^{III}(ДМГ)_2$:

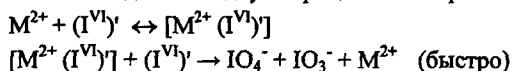


Роль металлов-ингибиторов. Поскольку концентрация металла, влияющая на скорость процесса, существенно ниже концентрации окислителя и восстановителя, то взаимодействие ионов металла происходит не с исходными формами ТМБ и периодата (что было подтверждено также методами УФ-спектроскопии и ТСХ), а с каким-то из активных центров реакции (S^* или I^{VI}). Исходя из предположения об особой роли периодата и соответствующей ему активной частицы в данной системе, можно заключить, что это именно иод(VI). Металл мог бы замедлить реакцию за счет ускорения стадии обрыва цепи.

Известно, что обрыв цепи протекает безактивационно, но исключение составляют реакции диспропорционирования, могущие все же иметь небольшую энергию активации, которую и может снизить ион металла-ингибитора. Реакция (9), представленная в виде



может быть ускорена катионом металла-ингибитора, который мог бы, например, облегчать взаимодействие двух отрицательно заряженных частиц I^{VI} :



Предложенная схема каталитического и ингибирующего действия ионов металлов позволяет понять их различное действие в одних и тех же оптимальных условиях. Полученные результаты могут быть также полезны при работе с другими индикаторными реакциями с участием периодат-иона.

Определение кадмия(II), никеля(II), цинка(II) и марганца(II) с использованием реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом на поверхности носителей

Одной из задач работы было изучение реакции окисления ТМБ периодатом в присутствии Ni(II), Cd(II), Zn(II) и Mn(II) на поверхности носителей. Было интересно сопоставить оптимальные условия протекания реакции в растворе и на носителе, а также оценить характеристики методик сорбционно-каталитического определения этих металлов.

При *выборе сорбентов* были рассмотрены различные классы носителей: пластины для ТСХ на основе кремнезема (Сорбфил); аналогичные пластины с привитыми группами C_2H_5 (Сорбтон-2) и $n-C_8H_{17}$ (Сорбтон-8); кремнезем с привитыми карбокси-группами (Диасорб-карбокси); силохромы С-120 и СХ-3; оксиды металлов (TiO_2 , PbO , ZnO); микрокристаллическая целлюлоза; беззольные бумажные фильтры с белой лентой (ФБ); сорбционные бумажные фильтры с привитыми ДЭТАТА-группами (ДЭТАТА-фильтры); пенополиуретан марки 5–30 (ППУ). Для дальнейшей работы выбирали сорбенты, на которых эффект металлов был наиболее заметен, а индикаторную реакцию было удобно проводить (т.е. сорбент хорошо впитывал растворы, не размокал и т. п.). В итоге были выбраны пластины для ТСХ "Сорбфил" на основе кремнезема и фильтровальная бумага, в том числе с привитыми ДЭТАТА-группами.

При проведении реакции на поверхности пластин кремнезема были выяснены оптимальные условия: pH 6.8, $1.5 \cdot 10^{-8}$ моль $NaIO_4$, $5.8 \cdot 10^{-8}$ моль ТМБ для Ni(II) и Cd(II); pH 6.8, $1.5 \cdot 10^{-8}$ моль $NaIO_4$, $8.8 \cdot 10^{-8}$ моль ТМБ для Zn(II); pH 6.8, $1.5 \cdot 10^{-8}$ моль $NaIO_4$, $5.8 \cdot 10^{-8}$ моль ТМБ, $6.8 \cdot 10^{-8}$ моль ДМГ для Ni(II) в

присутствии ДМГ. На носителе, как и в растворе, оптимальные условия проведения индикаторной реакции в присутствии ДМГ не отличаются от условий проведения реакции в его отсутствие. Выбранные условия, при которых различие между скоростями некаталитической реакции и реакции в присутствии ионов металлов максимально, практически не отличаются от описанных в литературе условий определения марганца по той же реакции на пластинах "Сорбтон-8" и фильтровальной бумаге. Поэтому мы можем предположить, что на носителе и в растворе механизм реакции существенно не различается.

В выбранных условиях проведено определение металлов в капельном варианте (табл. 1). Переход от индикаторной реакции в растворе к реакции на кремнеземе приводит к повышению концентрационных пределов обнаружения металлов-ингибиторов. Тем не менее, абсолютные пределы обнаружения на носителе никеля (в отсутствие ДМГ) и цинка на два порядка ниже, чем в растворе. Преимущество капельной методики также в том, что в ней используются гораздо меньшие объемы растворов реагентов и пробы (5–7 мкл).

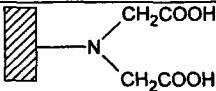
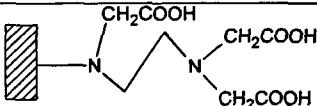
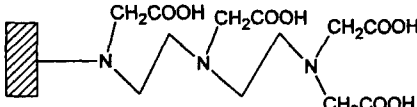
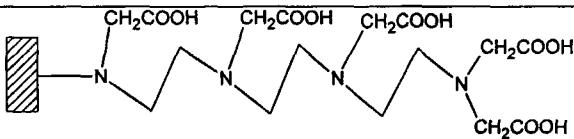
Влияние природы сорбента с привитыми группами на каталитическое действие ионов металлов. В литературе есть лишь отрывочные данные о поведении аналитов в каталитических индикаторных реакциях на носителях с привитыми комплексообразующими группами. Нашей задачей было изучение характера влияния привитых групп на каталитическое действие металлов в реакции окисления ТМБ периодатом. В качестве таких групп были взяты аминокарбоксильные группы ИДА, ЭДАТА, ДЭТАТА и ТЭТАПА (табл. 3) – аналоги изученных нами в растворе комплексонов. Сорбенты были синтезированы нами по методикам, известным из литературы.

При проведении индикаторной реакции на полученных носителях было обнаружено, что металлы-ингибиторы (Cd, Ni, Zn) не оказывают заметного влияния на ее скорость. В то же время, как известно из литературы, марганец сохраняет свои каталитические свойства в реакции ТМБ – периодат на поверхности бумаг с привитыми ДЭТАТА-группами. В связи с этим дальнейшее исследование носителей с привитыми группами проводили для марганца. Из полученных данных (табл. 3) следует, что на фильтровальной бумаге (и в отсутствие комплексонов, и в присутствии непривитого ЭДТА) марганец не оказывает заметного действия на индикаторную реакцию. На модифицированных ЭДАТА- и ДЭТАТА-фильтрах марганец в тех же количествах заметно увеличивает скорость реакции.

Каталитического действия марганца(II) не наблюдается на ИДА-фильтрах. Возможно, этот лиганд не может образовать с марганцем комплекса ЭДТА-типа, имея своем составе только одну иминодиацетатную группировку. Отсутствие каталитического эффекта марганца на ТЭТАПА-фильтрах связано, по-видимому, с тем, что на этапе аминирования целлюлозы ТЭТАПА-группы

пришиваются обеими концевыми группами, что делает невозможным образование таких комплексов с $Mn(II)$, как на ЭДАТА- и ДЭТАТА-фильтрах.

Таблица 3. Носители с комплексообразующими группами, привитыми к фильтровальной бумаге, и каталитическое действие $1 \cdot 10^{-4}$ мкг $Mn(II)$ в реакции $TMB - NaIO_4$ на их поверхности ($n=3$, $P=0.95$)

Привитые группы, сокращенное название	Каталитическое действие $Mn(II)$, $tg\alpha \cdot 10^4$
Без привитых групп	0*
 ИДА	0*
 ЭДАТА	7 ± 2
 ДЭТАТА	8 ± 2
 ТЭТАТА	0*

* Статистический ноль

Имеющиеся литературные данные о чувствительной и селективной методике определения марганца(II) на ДЭТАТА-фильтрах побудили нас проверить возможность определения марганца(II) также и на ЭДАТА-фильтрах. Оказалось, что на ЭДАТА- и ДЭТАТА-фильтрах возможно определять $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ мкг марганца, соответственно, т.е. методики на этих двух носителях сопоставимы по чувствительности. Сходное действие привитых ЭДАТА- и ДЭТАТА-групп, по-видимому, связано с тем, что и на том, и на другом носителе образуются комплексы ЭДТА-типа. Оптимальные условия проведения реакции на всех бумагах с привитыми группами и без них практически совпадают (от природы привитой группы зависит только величина каталитического эффекта марганца), поэтому схемы протекания реакции в растворе и на носителях, вероятно, аналогичны. В растворе катализ марганцем

проходит через образование активных форм $Mn(III)$ и IV), поэтому роль привитых групп носителя может заключаться в стабилизации $Mn(III)$ или IV : повышение концентрации активного центра цепной реакции эквивалентно повышению ее скорости. Альтернативным объяснением может служить вхождение привитых групп носителя в промежуточные активные комплексы марганца с окислителем и восстановителем.

ЭДТА в растворе и на поверхности фильтровальной бумаги ингибирует катализируемую марганцем(II) индикаторную реакцию; в то же время, каталитическое действие марганца усиливается при проведении реакции на поверхности ДЭТАТА-фильтров. Поэтому для разработки методики определения ЭДТА по его ингибирующему действию использовали ДЭТАТА-фильтры. Показана возможность определения $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ М ЭДТА ($1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-8}$ моль в наносимой на поверхность носителя аликвоте).

Тест-определение марганца в присутствии 2,2'-дипиридила. 2,2'-Дипиридил и в растворе, и на носителе оказывает активирующее действие на $Mn(II)$, но не влияет на скорость индикаторной реакции в присутствии $Cd(II)$, $Ni(II)$ и $Zn(II)$. Поэтому можно предположить, что в присутствии $dipy$ селективность определения марганца может значительно повыситься. Разработаны два варианта этой методики: с инструментальной регистрацией сигнала, позволяющая определять марганец в диапазоне $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ мкг, и с визуальной регистрацией через 1 мин после начала реакции.

Методика определения марганца на поверхности бумажных фильтров в присутствии 2,2'-дипиридила. На поверхность наносили по 10 мкл ТМБ ($1.25 \cdot 10^{-2}$ М); боратного буферного раствора pH 6.8; $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора $dipy$; раствора марганца(II) (концентрации в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} - 1$ мкг/мл) либо 10 мкл дистиллированной воды в случае проведения реакции в отсутствие ионов металла; после нанесения каждого реагента, кроме последнего, фильтр высушивали потоком воздуха. Измерение оптической плотности бумажных фильтров проводили по специально разработанной методике "на пропускание" при 650 нм: после нанесения раствора марганца(II) фильтр, не высушивая, зажимали между двумя стеклянными пластинками (55×24 мм) и помещали в фотометр перпендикулярно световому потоку; устанавливали темновой ток прибора и ноль оптической плотности. Затем фильтр вынимали, высушивали, наносили 10 мкл $2.15 \cdot 10^{-3}$ М раствора периодата натрия и, не высушивая, измеряли оптическую плотность так же, как это делали при установке нуля. Скорость реакции характеризовали тангенсом угла наклона прямолинейных участков кинетических кривых.

Заранее построенная цветовая шкала-имитатор позволяет различать содержания марганца в диапазоне $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$ мкг, отличающиеся на два порядка. Было изучено влияние некоторых ионов на скорость реакции на бумаге в присутствии 2,2'-дипиридила (табл. 4). Селективность разработанной нами методики в целом превосходит характеристики методики на ДЭТАТА-фильтрах: на определение не влияют большинство ионов металлов, сопутствующих марганцу в объектах, заметное влияние оказывают только ионы $Fe(III)$.

Таблица 4. Селективность определения $Mn(II)$ в растворе, на ДЭТАТА-фильтрах и фильтровальной бумаге в присутствии 2,2'-дипиридила. Приведены массовые соотношения $C_{\text{посторонний ион}}/C_{Mn(II)}$, начинающие мешать определению

Посторонний ион	В растворе	На ДЭТАТА-фильтрах ($1 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл $Mn(II)$)	На фильтровальной бумаге в присутствии $dipy$ ($1 \cdot 10^{-6}$ мкг $Mn(II)$)
$Ni(II)$	500	500	10^6
$Cd(II)$	50	100	10^4
$Zn(II)$	100	200	10^4
$Co(II)$	Не изучено	Не изучено	10^3
$Cu(II)$	10^3	10^3	10^4
Na^+	10^3	10^3	10^5
$Fe(III)$	10^3	10^3	0.1

Определение никеля(II) сорбционно-каталитическим методом. При определении никеля в присутствии ДМГ на поверхности кремнезема чувствительность определения ухудшается по сравнению с раствором, в связи с чем предложен вариант методики, названный определением по реакции в растворе в присутствии носителя. Для этого проводили сорбцию никеля, а затем извлекали сорбент и, после промывки буфером, помещали его в стаканчик с раствором, где и проводили индикаторную реакцию. Такая методика позволяет определять 0.1 – 1 мкг/мл $Ni(II)$. Она все же уступает по чувствительности методике определения никеля по его каталитическому действию в той же реакции в растворе (на два порядка), однако сопоставима с методикой на носителе с капельным нанесением реагентов. По сравнению с определением никеля в растворе в предлагаемом варианте улучшается селективность по марганцу на порядок, в то время как по другим металлам селективность не изменяется (табл. 2). Таким образом, определение никеля после его сорбционного концентрирования на кремнеземе, модифицированном ДМГ, возможно, хотя чувствительность такого определения ниже, чем в растворе.

Определение кадмия(II) сорбционно-каталитическим методом. На сорбентах с привитыми аминокарбоксильными группами $Cd(II)$ проявляет слабое ингибирующее действие, поэтому было целесообразно перевести в тест-вариант известный из литературы способ его сорбционно-каталитического определения, основанный на предварительном концентрировании с помощью

нековалентно закрепленного реагента 1-[(6-бром-2-бензтиазолил)азо]-2-нафтола (бромбензтиазо, или ББТ) и последующем определении металла на носителе с использованием индикаторной реакции *ТМБ – периодат*.

Оптимальные условия сорбции кадмия(II) (время сорбции – 5 мин, количество ББТ – 0.03 мг/см^2 , фосфатный буферный раствор pH 6.8) были описаны в литературе. Для разделения в пространстве ТМБ и периодата, а также для обеспечения удобства, простоты и экспрессности создаваемой тест-методики нами был предложен способ *"сэндвич-прикладывания"* – прикладывание двух носителей с иммобилизованными реагентами. Оптимальным является вариант *"сэндвича"*, в котором на пластину кремнезема нанесены периодат и ББТ, а на фильтровальную бумагу – ТМБ. Выяснены оптимальные условия проведения индикаторной реакции: боратный буферный раствор pH 6.8, $2.5 \cdot 10^{-7}$ моль/см² ТМБ, $6.3 \cdot 10^{-7}$ моль/см² периодата. После сорбции кадмия на кремнеземе к нему прикладывают ФБ, содержащую ТМБ, и момент прикладывания считают началом реакции. Интенсивность окраски полученного *"сэндвича"* фиксируют через 2 мин при помощи рефлектометра или визуально. Визуальная тест-методика позволяет определять кадмий на уровне ПДК с интервалом в половину порядка в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

Определение никеля и марганца в объектах

Методика определения никеля в присутствии ДМГ была применена для анализа колодезной воды и маргарина. В качестве методов сравнения использовали инверсионную вольтамперометрию и атомно-абсорбционную спектрометрию. Результаты определения никеля(II) различными методами хорошо согласуются (табл. 5). Несколько заниженный результат определения никеля в воде, вероятно, связан с тем, что анализ проводили без кислотной обработки образца, поэтому определялась только активная форма никеля. Содержание никеля в маргарине *"Слобода"* (60 мкг/кг) не превосходит ПДК для масло-жировых продуктов (70 мкг/кг).

Тест-методика определения марганца(II) на фильтровальной бумаге в присутствии *diru* была использована для полуколичественного определения этого металла в образцах природной воды. Проверку правильности определения проводили методом инверсионной вольтамперометрии; полученные результаты согласуются (табл. 5).

Таким образом, для модельной индикаторной реакции окисления ТМБ периодатом показана общность кинетических зависимостей и оптимальных условий ее проведения для ионов металлов – ингибиторов и катализаторов, в присутствии и отсутствие активаторов, в растворе и на носителях. Все это

позволяет говорить о сохранении во всех этих случаях одного и того же механизма индикаторной реакции, т.е. схема реакции, составленная на основании исследования ее кинетики в растворе, может быть распространена и на сорбенты. Изучение индикаторной реакции на носителях показало, что привитые аналоги соединений, ингибирующих каталитическое действие ионов металлов в растворе, могут обладать активирующим действием, будучи привиты на носитель. Несмотря на ограниченность имеющегося материала, можно заключить, что поиск привитых групп носителя, которые позволили бы проводить концентрирование ионов металлов и при этом активировали бы их каталитическое действие, следует вести среди лигандов, которые взаимодействуют с аналитом и могут являться как активаторами, так и ингибиторами катализа в растворе.

Таблица 5. Результаты определения никеля(II) и марганца(II) в объектах с использованием реакции $TMB - NaIO_4$ ($n=3$, $P=0.95$)

№	Объект	Методика	Найдено, мкг/мл	
			Каталитическим методом	Методом ААС* или ИВА**
Определение никеля(II)				
1	Колодезная вода	В растворе в присутствии ДМГ	2.4 ± 0.3	3.3 ± 1.2 *
				3.2 ± 0.9 **
2	Маргарин "Слобода"		58 ± 20 мкг/кг	63 ± 13 мкг/кг *
Полуколичественное определение марганца(II)				
3	Колодезная вода	Тест-метод в присутствии dipy на ФБ	~10 ⁻³	(4 ± 1)·10 ⁻³ **
4	Вода из поверхностной скважины № 5442		10 ⁻³ – 10 ⁻¹	(4.1 ± 0.3)·10 ⁻² **
5	Вода из поверхностной скважины № 5440		~10 ⁻¹	(2.3 ± 0.1)·10 ⁻¹ **

* Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (выполнено к.х.н. Л.Н. Банных в ГЕОХИ РАН)

** Инверсионная вольтамперометрия (выполнено к.х.н. Г.В. Прохоровой и м.н.с. П.С. Ивановым в лаборатории электрохимических методов анализа Химического факультета МГУ)

Выводы

1. Изучены кинетические зависимости и выяснены оптимальные условия ингибирующего действия кадмия(II), никеля(II) и цинка(II) в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) периодатом. Разработаны методики определения этих металлов каталитическим методом в водном растворе: $1 \cdot 10^{-2}$ – 0.1 мкг/мл Cd(II), 0.5 – 3.0 мкг/мл Ni(II) и 2 – 10 мкг/мл Zn(II).
2. Обнаружено, что диметилглиоксим позволяет перевести действие никеля(II) в реакции ТМБ – периодат из ингибирующего в каталитическое. Каталитически активной частицей, по-видимому, является диметилглиоксимат никеля. Разработана селективная методика определения $3 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл никеля(II) в растворе.
3. Показано, что диапазон pH и оптимальные концентрации компонентов в реакции окисления ТМБ периодатом для ингибиторов – Cd(II), Ni(II), Zn(II) – и катализаторов – Mn(II) и Ni(II) в присутствии и отсутствие активаторов – совпадают.
4. Разработаны методики сорбционно-каталитического определения $7 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ мкг Cd(II), $6 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ мкг Zn(II) и $7 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ мкг Ni(II), а также $7 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ мкг Ni(II) в присутствии диметилглиоксима на пластинках кремнезема "Сорбфил". Показано, что действие металлов-ингибиторов в данной индикаторной реакции, проводимой на носителе, проявляется в меньшей степени, чем в растворе.
5. На примере катализа марганцем индикаторной реакции, проводимой на поверхности бумаги с привитыми группами, показано, что активирующее действие проявляется в случае привитых ЭДАТА- и ДЭТАТА- групп и отсутствует для ИДА- и ТЭТАПА-групп, что объяснено числом аминокарбоксильных группировок и топологией лиганда.
6. Кинетические зависимости, оптимальные концентрации реагентов и диапазон pH в растворе и на носителях (кремнезем, бумага) существенно не различаются. Сделано предположение об общности механизма реакции в растворе и на носителях.
7. На основании кинетических данных предложена схема окисления ТМБ периодатом в растворе. Реакция представляет собой разветвленный цепной радикальный процесс, в котором скорость-лимитирующей стадией развития цепи является мономолекулярный переход одной из форм продолжающего цепь иода(VI) в более реакционноспособную. Ингибирующее действие Zn(II), Cd(II) и Ni(II) в реакциях окисления периодат-ионом предположительно объясняется ускорением стадии обрыва цепи при диспропорционировании

иода(VI), а каталитическое действие марганца – его попеременным окислением-восстановлением.

8. Разработаны тест-методики определения с визуальной регистрацией окраски:
- никеля(II) по его каталитическому действию в присутствии диметилглиоксима в растворе, в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-2} - 10$ мкг/мл;
 - кадмия(II) по его ингибирующему действию в индикаторной реакции, проводимой в варианте "сэндвич-прикладывания", в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл;
 - марганца(II) по его каталитическому действию в присутствии 2,2'-дипиридила на поверхности фильтровальной бумаги, в интервале содержаний $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$ мкг.

Автор выражает искреннюю благодарность доц. И.Ф. Долмановой за мудрые советы и участие, д.х.н. Г.И. Цизину за предоставление комплексообразующих сорбентов и консультации по их синтезу, доц. Н.М. Сорокиной и к.х.н. Л.Н. Банных за предоставление возможности и помощь в выполнении измерений на атомно-абсорбционных спектрометрах, доц. Г.В. Прохоровой и м.н.с. П.С. Иванову за помощь в выполнении измерений методом инверсионной вольтамперометрии и доц. И.П. Витер за предоставление образцов воды.

Публикации

1. Кирющенко Е.Н. Сорбционно-каталитический метод определения кадмия: разработка тест-средства. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2000". Москва. 12-15 апреля 2000 г. Тез. докл. С. 11.
2. Кирющенко Е.Н. Изучение кинетики и механизма реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом в присутствии Cd(II) и Mn(II). // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2001". Москва. 10-13 апреля 2001 г. Тез. докл. С. 18.
3. Стоян Т.А., Беклемишев М.К., Кирющенко Е.Н., Долманова И.Ф. Тест-методики определения Mn(II) и Cd(II) сорбционно-каталитическим методом. // Всероссийский симпозиум "Тест-методы химического анализа". Москва. 28-30 ноября 2001 г. Тез. докл. С. 13.
4. Кирющенко Е.Н., Филиппова Н.В. Сорбционно-каталитический метод определения никеля(II). // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". Москва. 9-12 апреля 2002 г. Тез. докл. С. 19.
5. Кирющенко Е.Н., Стоян Т.А., Беклемишев М.К., Долманова И.Ф. Сорбционно-каталитический метод определения металлов-ингибиторов. // Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии". Туапсе. 6-11 октября 2002 г. Тез. докл. С. 187.

6. Попова И.Э., Кирющенко Е.Н. Сорбционно-каталитический метод определения никеля(II). // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003". Москва. 15-18 апреля 2003 г. Тез. докл. С. 17.
7. Попова И.Э., Кирющенко Е.Н., Стоян Т.А., Беклемишев М.К. Сорбционно-каталитический метод: определение никеля(II). // Международный Форум "Аналитика и аналитики". Воронеж, Россия, 2-6 июня 2003 г. Каталог рефератов и статей. Т. 1. С. 97.
8. Кирющенко Е.Н., Царёв А.А., Румненко Н.Д., Беклемишев М.К. Сорбционно-каталитический метод определения цинка. // IV Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 23-25 июня 2003 г. Тез. докл. С. 164.
9. Kiryushchenkov E.N., Beklemishev M.K. Sorption-catalytic testing of cadmium in water samples. // Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States 1-4 September 2003, Prague, Czech Republic. Symposium Program. P. 152.
10. Kiryushchenkov E.N., Beklemishev M.K. Sorption-catalytic testing of cadmium in water samples. // Collected Articles of Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States. 1-4 September 2003, Prague, Czech Republic. <http://www.prague2003.fsu.edu/content/pdf/250.pdf>
11. Кирющенко Е.Н., Попова И.Э., Стоян Т.А., Беклемишев М.К. Сорбционно-каталитический метод определения металлов-ингибиторов. // V Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003" с международным участием. Санкт-Петербург, Россия, 6-10 октября 2003 г. Тез. докл. С. 70.
12. Kiryushchenkov E.N., Beklemishev M.K., Dolmanova I.F. Sorption-Catalytic Method for the Determination of Cadmium(II) and Nickel(II) in Water Contaminated with Heavy Metals. // Environmental Physics Conference 24-28 February 2004, Minya, Egypt. Book of Abstracts. DM1-5.
13. Кирющенко Е.Н., Казаков А.Э., Беклемишев М.К., Долманова И.Ф. Определение никеля сорбционно-каталитическим методом с визуальной и инструментальной регистрацией. // Всеросс. конф. по аналитической химии "Аналитика России 2004". Москва, 27 сентября – 1 октября 2004 г. Тез. докл. С. 295.
14. Popova I.E., Kiryushchenkov E.N., Filippova N.V., Beklemishev M.K. Determination of nickel(II) by its influence on the oxidation of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine with periodate. // *Mendeleev Communications*. 2004. V. 14. P. 223-225.
15. Беклемишев М.К., Кирющенко Е.Н., Стоян Т.А., Долманова И.Ф. Каталитический метод определения металлов-ингибиторов – кадмия(II), никеля(II) и цинка(II). // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 6. С. 662-669.
16. Беклемишев М.К., Кирющенко Е.Н., Скосьерская Е.К., Петренко А.М. Особенности периодат-иона как окислителя в индикаторных реакциях с ароматическими аминами. // *Журн. аналит. химии*. 2006 (в печати).

Сокращения

A_n – оптическая плотность, измеренная через n мин после начала реакции

ΔA_n – абсолютная разность оптических плотностей, измеренных в отсутствие и присутствии иона металла

R_n – коэффициент отражения продуктов через n мин после начала реакции

ΔR_n – абсолютная разность коэффициентов отражения, измеренных в отсутствие и присутствии иона металла

ТМБ – 3,3',5,5'-тетраметилбензидин

diru – 2,2'-дипиридил

ДМГ – диметилглиоксим

ФБ – фильтровальная бумага с синей лентой

ИДА – иминодиуксусная кислота

НТА – нитрилтриуксусная кислота

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота

ЭДАТА- – этилендиаминтриацетат

ДЭТАТА- – диэтилентриаминтетраацетат

ТЭТАПА- – триэтилентераминпентаацетат

ББТ – 1-[(6-бром-2-бензтиазолил)азо]-2-нафтол, или бромбензтиазо

Подписано к печати 10.01.06.
Тираж 100 Заказ 5.

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ

2006 A

1134

- 1134