

Том 79, Номер 1

ISSN 0044-4502
Январь 2024



ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 79 № 1 2024 Январь

Основан в январе 1946 г. Выходит 12 раз в год. ISSN: 0044-4502
Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор В.П. Колотов
Почетный главный редактор Ю.А. Золотов

Редакционная коллегия

В.Г. Амелин, В.В. Апяри, М.К. Беклемишев (зам. главного редактора), А.В. Булатов, В.И. Вершинин, И.Ю. Горячева, Г.А. Евтюгин, Н.Б. Зоров, Б.К. Зуев, В.К. Карандашев, Л.А. Карцова, Д.О. Кирсанов, Т.А. Кучменко, П.Н. Нестеренко, А.В. Паршина, М.А. Проскурнин, И.А. Родин, И.В. Рыбальченко, З.А. Темердашев, П.С. Федоров (ответственный секретарь), Р.Х. Хамизов, Г.И. Цизин, О.А. Шпигун, С.Н. Штыков

Редакционный совет

Ю.А. Золотов (Председатель, Россия),
Р. Апак (Турция), И. Барек (Чехия),
Г.К. Будников (Россия), Б. Бушевский (Польша),
Ван Жанхуа (Китай),
Г. Кристиан (США), В.В. Кузнецов (Россия),
Р. Лобинский (Франция, Польша),
Л.Н. Москвин (Россия), Б.Ф. Мясоедов (Россия),
В. Энгевальд (Германия)

Зав. редакцией Л.В. Колодяжная

Адрес редакции: 119991 Москва, ул. Косыгина, 19 ГЕОХИ РАН
тел./факс: +7(495) 9390210/(495)9382054, эл. почта: zhakh@geokhi.ru

Интернет: <http://www.zhakh.ru>

© Российская академия наук, 2024
© Редакция "Журнала аналитической химии" (составитель), 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 1, 2024

Аналитическая химия Урала Редактор-составитель – Н.Ю. Стожко

ОБЗОРЫ

- Сульфосодержащие гетарилформазаны как перспективные реагенты для гибридных тест-систем
Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, Т. А. Мельник, П. А. Маслаков 3

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Методы ИК-Фурье-спектроскопии в комплексном анализе осадочных пород
Н. Г. Таныкова, Ю. Ю. Петрова, М. Ю. Спасенных, Е. В. Козлова, Е. А. Леушина, Ю. В. Костина 12

- Оценка влияния матрицы на результаты потенциометрического определения антиоксидантной емкости
Е. Л. Герасимова, Е. Р. Салимгареева, Е. А. Елтышева, А. В. Иванова, А. И. Матерн 24

- Вольтамперометрическое поведение висмута(III) в диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих водно-органических электролитах
А. В. Трубачев, Л. В. Трубачева 33

- Вольтамперометрическое определение антител к вирусу кори с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазином
М. В. Медведева, А. В. Мазур, Т. С. Свалова, И. А. Балин, В. Л. Русинов, А. И. Матерн, А. Н. Козицина 41

- Оценка диагенетических преобразований биоапатита для определения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по результатам локального микроэлементного анализа на примере зуба человека (ранний железный век, саргатская культура)
Д. В. Киселева, М. В. Червяковская, В. С. Червяковский, Т. Г. Окунева, Н. Г. Солошенко, В. А. Булатов, М. А. Грачев, М. К. Карапетян, С. В. Шаранова, Е. С. Шагалов 50

- Разработка стандартного образца состава йодата калия: применение прямого и косвенного подходов к оценке чистоты соли
А. В. Собина, Е. П. Собина, А. Ю. Шимолин, Т. Н. Табатчикова 61

ОБЗОРЫ

- Треугольные нанопластины серебра как аналитический реагент в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии: возможности и перспективы
А. А. Фурлетов, В. В. Аяри, С. Г. Дмитриенко 73

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнеземов: влияние структурных параметров матрицы на магнитные и сорбционные свойства
Ю. В. Карсакова, Е. Н. Гончарова, Т. И. Тихомирова 90
-

УДК 543.3:544.72:547.556.9

СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

© 2024 г. Т. И. Маслакова^а, И. Г. Первова^{а,*}, Т. А. Мельник^а, П. А. Маслаков^а

^а Уральский государственный лесотехнический университет
Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 Россия

*e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 02.08.2023 г.

Представлен обзор экспериментальных данных и рассмотрены особенности создания гибридных тест-систем в результате уникального сочетания твердофазных матриц различной природы и водорастворимых сульфосодержащих гетарилформазапов в качестве аналитических иммобилизованных реагентов. Обсуждены аналитические возможности подобных гибридных тест-систем для полуколичественного определения содержания ионов металлов в водных средах.

Ключевые слова: анализ, вода, гибридный метод, функционализация поверхности.

DOI: 10.31857/S0044450224010014, **EDN:** ljpctx

Создание гибридных химических тест-систем остается актуальной задачей для сигнального и полуколичественного определения химической загрязненности воды, почвы, воздуха, питания металлами-токсикантами, а также при постановке модельных опытов. Действие оптических тест-систем основано на изменении цвета индикаторной матрицы с закрепленным органическим реагентом (хромогенной функционально-аналитической группировкой) при его взаимодействии с ионами металлов, что позволяет определить их содержание по цветовому оттенку матрицы. Такие гибридные тест-системы особенно востребованы в критических случаях, когда необходимо быстро определить состав объекта окружающей среды без привлечения специализированного оборудования и существенных затрат времени и материальных средств на процедуру анализа.

В настоящее время реализуют три основных метода получения таких тест-систем.

Первый вариант заключается в предварительной иммобилизации (закреплении) реагентов различной структуры на матрицу и последующем взаимодействии полученного таким образом модифицированного сорбента с анализируемым раствором (рис. 1а).

Второй вариант заключается в предварительной сорбции определяемого токсиканта из анализируемого раствора на матрицу и последующей “проявке” раствором органического реагента (рис. 1б).

Третий вариант состоит в предварительном взаимодействии реагента с ионами металлов непосредственно в анализируемой пробе с последующим извлечением сформированного металлокомплекса выбранным сорбентом (рис. 1в).

Органические соединения класса гетарилформазапов общей формулы, приведенной на схеме 1, представляют значительный интерес при применении их в качестве хромофорных реагентов благодаря сочетанию единой сопряженной азогидразонной группировки и высокой вариабельности заместителей, вводимых в состав при синтезе [1–5]. Наличие HSO₃-группы в составе реагента обеспечивает растворимость синтезированных сульфосодержащих формазапов в органических растворителях и даже в воде, что позволяет использовать матрицы разной природы, в то время как присутствие гидроксигруппы R₂ способствует проявлению селективности при комплексообразовании.

Комплексные соединения на основе формазапов давно привлекают внимание исследователей вследствие устойчивой окраски, интенсивность которой сохраняется и в условиях твердофазной

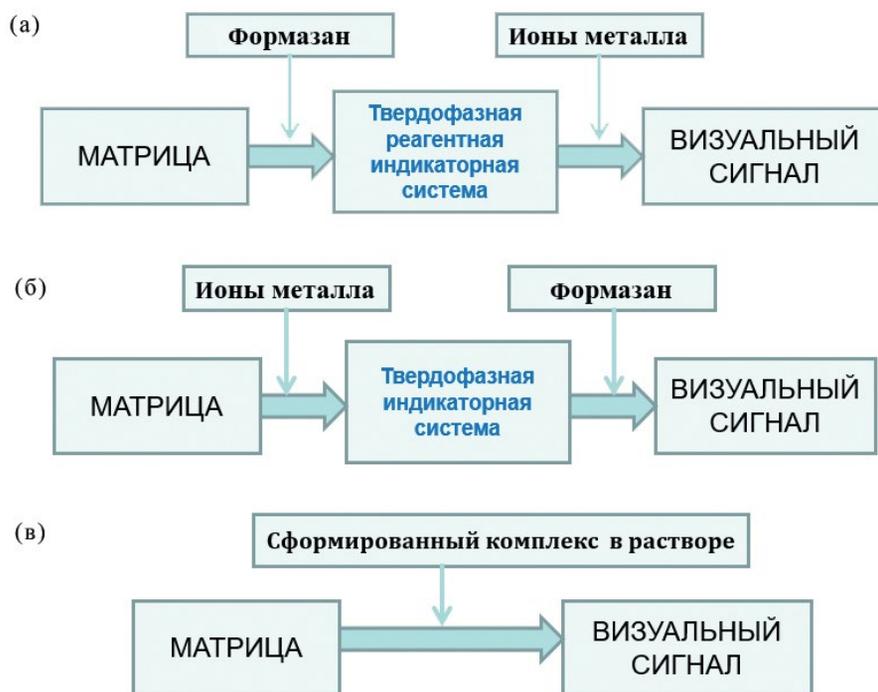


Рис. 1. Методы получения гибридных тест-систем: вариант 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

реакции. Таким образом, гибридные системы с иммобилизованными формаза́новыми группировками одновременно выполняют функции сорбентов для концентрирования металлов и аналитических реагентов при определении их содержания.

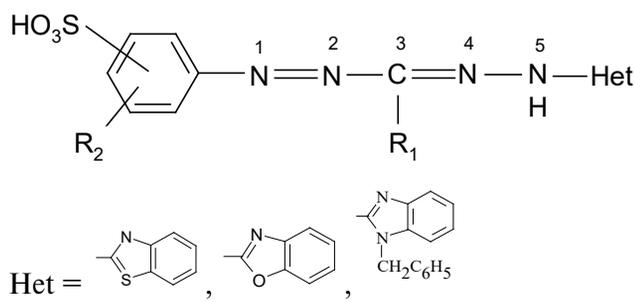


Схема 1. Общая формула исследуемых реагентов.

Следует отметить, что интерес к гибридным методам в последнее время несколько угас, однако задача отыскания возможности определения содержания токсиканта в водных средах просто и быстро без участия высококвалифицированного персонала и применения дорогостоящего оборудования остается нерешенной. Поиск уникальных сочетаний высокочувствительного органического реагента, твердофазной матрицы, на поверхности которой проходят взаимодействие иона металла с реагентом и детектирование образовавшегося комплекса, а также способа взаимодействия

функционально-аналитических группировок с аналитом продолжает оставаться актуальной задачей при разработке эффективных гибридных методов.

В течение 15 лет на кафедре физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета ведутся работы по созданию и исследованию разнообразных твердофазных реактивных индикаторных систем (ТРИС) с иммобилизованными гетарилформаза́нами для обнаружения и определения содержания токсичных металлов в водных средах [3–5]. Для детектирования изменения окраски синтезированных реагентов при взаимодействии с определяемым ионом металла используются спектроскопия отражения, цветометрия, визуальная колориметрия [6].

Данная публикация представляет собой обзор исследований авторов по созданию гибридных твердофазных тест-систем, полученных путем иммобилизации гетарилформаза́новых функциональных группировок для определения ионов металлов в водных средах.

Твердофазные реактивные индикаторные системы на основе иммобилизованных сульфосодержащих формаза́нов. Ранее [7–12] на примере анионитов АН-18–10п, АН-20, АН-22, АН-31 в ОН-форме нами отработана методика модификации полимерных твердофазных матриц сульфосодержащими

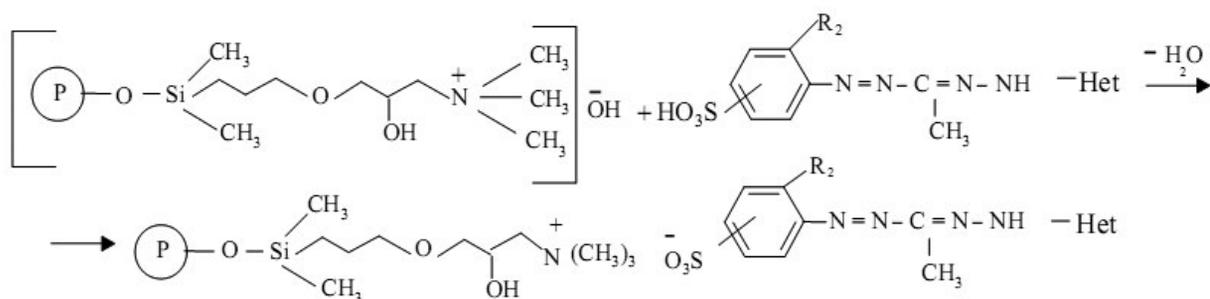


Схема 2. Ионный механизм закрепления формазановых группировок на силикагель ДИАСОРБ-100ТА.

формазанами (вариант 1, рис. 1а) по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия с получением сорбентов для селективного и комплексного извлечения ионов металлов из водных растворов.

Данный синтетический подход (схема 2) реализован при иммобилизации сульфосодержащих 3-метил-5-бензазол-формазанов различного состава на минеральную полимерную матрицу, в качестве которой использовали силикагель ДИАСОРБ-100-ТА дисперсностью 63–200 мкм с триметиламмониевыми группировками в количестве до 0.32 ммоль/г фирмы “БиоХимМак СТ” (Москва, Россия) [13].

Результатом реализации первого варианта получения тест-систем является снижение подвижности реагента, а перераспределение электронной плотности в молекуле лиганда при иммобилизации на матрицу способствует изменению его комплексообразующей способности и повышению селективности.

Извлечение ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) из растворов в результате комплексобразования с иммобилизованными на твердофазный носитель формазановыми группировками практически во всех случаях сопровождается хромогенной реакцией уже при концентрации металла 30 мг/л [13, 14]. Так, при контакте 1-(4-сульфофенил)-5-(бензоксазол-2-ил) содержащего формазан твердофазного индикатора с ионами Ni(II) с содержанием 30–300 мкг/мл при pH 4.0–6.0 фиксируется изменение окраски поверхности сорбента от красной ($\lambda_{\text{max}} = 395$ нм) до синей ($\lambda_{\text{max}} = 605$ нм, $\Delta\lambda = 210$ нм).

Разработаны методики твердофазно-спектроскопического и тест-определения ионов Ni(II) и Cd(II) иммобилизованными на силикагеле 1-(4-сульфофенил)-5-(бензоксазол-2-ил)- и 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазанами соответственно [15, 16].

Разница в изменении цвета индикатора хорошо определяется визуально и позволяет сделать достоверный вывод о наличии или отсутствии ионов металлов в анализируемом растворе, а также выполнить их полуколичественное определение по шкале сравнения. Определению ионов Ni(II) не мешают Co(II), Pb(II), ионы щелочных и щелочноземельных металлов в соотношении 1:5 [15]. Определению ионов Cd(II) не мешают десятикратные избытки Co(II) и Ni(II) (по массе) [16] (табл. 1).

Нами также реализован вариант индикаторной трубки, заполненной “мокрым” способом содержащим 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА, что позволило понизить предел обнаружения ионов Cd(II) до 0.05 мг/л [16, 17]. Металл определяют по интенсивности окраски реакционной зоны индикаторного сорбента после пропускания через него анализируемого раствора. Определению Cd(II) не мешает присутствие ионов Co(II), Ni(II) в соотношении 1:10.

При функционализации поверхности модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин фирмы “БиоХимМак СТ” (Москва, Россия) с помощью сульфосодержащих формазанов (схема 3) методом квантово-химических расчетов функционала плотности (B3LYP) с базисом 6–31G** системы сорбент-сорбат установлено, что данный тип силикагеля обладает большим сродством к незамещенным формазанам, которые прочнее удерживаются поверхностью матрицы, чем в случае использования *o*-гидроксифенилзамещенных аналогов [18, 19].

При взаимодействии поверхности силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин с иммобилизованными формазанами с водными растворами, содержащими ионы Hg(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II), образуются внутрикомплексные соединения, что подтверждается изменением окраски. Цветовые

Таблица 1. Аналитические характеристики методики определения содержания металлов в водных средах

Определяемый металл	Реагент	Матрица	Способ взаимодействия (детектирования)*	$c_{\text{мин}}$, мкг/см ³	ДОС**, мкг/мл	Уравнение градуировочного графика	R^2
Ni(II)	1-(4-Сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан	Силикагель ДИАСОРБ-100-ТА	1 / RGB	30	30–100	$A\Gamma = 2.222c + 0.141$	0.986
	15				$F(R) = 0.011c + 0.005$	0.992	
Cd(II)	1-(2-Гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан		1 / СДО	0.005	0.005–1.000	$F(R) = 0.731c + 0.012$	0.998
	0.05			0.05–1.00	$A\Gamma = 0.907c + 0.050$	0.980	
Ni(II)	1-(4-Сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	Силикагель ДИАСОРБ-250-Амин	1 / RGB	1.5	3.0–60	$A\Gamma = 2.203c + 2.083$	0.983
Ni(II)		ОЖГ	1 / ЭСП 1 / RGB	0.006	0.1–7.2	$A = 0.036c + 0.007$	0.996
				0.05	0.1–7.0	$A\Gamma = 19.140c + 9.285$	0.975
Cu(II)				0.004	0.1–7.5	$A = 0.054c + 0.008$	0.997
				0.05	0.1–7.0	$A\Gamma = 17.50c + 11.66$	0.984
Cu(II)	1-(4-Сульфофенил)-3-метил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазан	Тканое полотно — лен	2 / СДО	0.009	0.03–0.8	$F(R) = 1.480c - 0.011$	0.991
				0.015	0.03–0.8	$A\Gamma = 314.56c + 3.756$	0.985
Cu(II)	1-(4-Сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	Силикагель ДИАСОРБ-100-ТА	3 / RGB	0.4	0.8–4.0	$A\Gamma = 56.030c + 2.774$	0.987

* Способы детектирования: СДО — спектроскопия диффузного отражения, ЭСП — электронная спектроскопия в видимой области, RGB — цветометрические характеристики тест-систем в системе RGB.

** Диапазон определяемых содержаний.

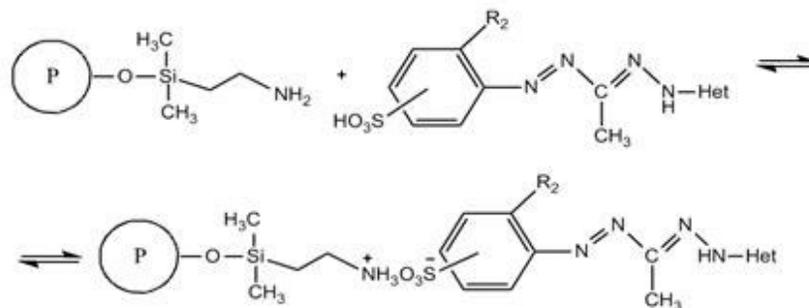


Схема 3. Ионный механизм закрепления формазановых группировок на силикагель ДИАСОРБ-250-Амин.

переходы, контрастность которых составляет 90–180 нм и зависит от природы иона-комплексобразователя, наблюдаются уже при начальной концентрации металлов 0.04 мкг/мл [18, 19].

Для изучения цветометрических характеристик матриц в качестве устройства для получения фотографий использовали смартфон S21 Ultra (Samsung, Южная Корея), затем полученное изображение с помощью подключения к компьютеру через дата-кабель USB импортировали в графический редактор GIMP для получения окончательного значения цвета в формате RGB.

В качестве аналитического сигнала A_{λ} использовали цифровые значения интенсивностей зеленого цвета анализируемой пробы. На основе силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин с 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензотиазол-2-ил)формазаном разработана тест-система для определения ионов никеля (II) в присутствии ионов ртути (II). В оптимизированных условиях (рН 5.5 ± 0.3) построена визуальная шкала для определения ионов никеля (II) в диапазоне 3–60 мкг/мл, $s_r < 0.28$, нижняя граница определяемых содержаний — 1.5 мкг/мл. Продолжительность тест-анализа составляет 15 мин., при этом определению Ni(II) не мешают ионы Hg(II) в соотношении 1:100 (по массе) [20].

Весьма удобными при широком практическом применении являются тканые матрицы-носители, характеризующиеся более высокими скоростями установления сорбционного равновесия по сравнению с гранулированными сорбентами и обладающие при этом сопоставимыми значениями сорбционной емкости.

Так, нековалентной иммобилизацией 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана на тканевую матрицу натуральной природы — льняной диск (льняная ткань ГОСТ 15968–2014: целлюлоза — 80%, лигнин — 20%,

минеральные вещества) — получена гибридная тест-система для концентрирования и последующего определения ионов Cu(II) [21].

Детектируют либо диффузное отражение при $\lambda_{\text{макс}} = 640$ нм, либо (визуально) интенсивность сине-зеленой окраски продукта реакции комплексобразования. Спектры диффузного отражения сорбентов регистрировали на спектрофотометре Spesord M-40 фирмы Carl Zeiss (Германия) с приставкой диффузного отражения в виде фотометрического шара в кюветках с толщиной слоя исследуемого сорбента 3 мм относительно образца сравнения Mg O.

Для оценки аналитического сигнала в спектроскопии диффузного отражения использовали коэффициент диффузного отражения и функцию Кубелки–Мунка, рассчитанную по формуле $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов Cu(II) осуществляли по градуировочному графику в интервале определяемых концентраций 0.03–0.8 мкг/мл с пределом обнаружения 0.015 мкг/мл.

При разработке методик тест-анализа водных объектов особый интерес представляют твердофазные реагенты, полученные на основе оптически прозрачных полимерных материалов. Высокая однородность, большой диапазон значений показателя преломления света, а также отсутствие собственной окраски не только облегчают визуальную оценку изменения окраски твердофазного реагента при их контакте с токсикантами, но и обеспечивают возможность надежной регистрации спектров поглощения с помощью несложных аналитических приборов.

Среди успешно зарекомендовавших себя подобных сорбентов особый интерес в качестве оригинальной среды представляет оптически прозрачный отвержденный желатиновый гель (ОЖГ). Нами

методом ИК-фурье-спектроскопии доказано, что функционализация ОЖГ (пищевого листового желатина фирмы “Грин Пак”, Москва, Россия) водорастворимыми формазановыми группировками проходит по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия, как и в случае описанных ранее минеральных и полимерных матриц.

Так, основными полосами поглощения для желатина являются широкая полоса с максимумом при частоте $3\,300\text{ см}^{-1}$ (колебания группы $-\text{NH}$), характерные поглощения при частотах $1\,660\text{ см}^{-1}$ (Амид I, валентные колебания групп CO , CN), $1\,540\text{ см}^{-1}$ (Амид II, колебания $\text{N}-\text{H}$ и CN) и $1\,230\text{ см}^{-1}$ (Амид III).

В качестве аналитической полосы для характеристики вторичной структуры желатина при анализе ИК-спектральных данных наиболее информативной является полоса Амид I. Имобилизация 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)-формазана в массив желатина приводит к смещению полосы Амид I в низкочастотную область до $1\,652\text{ см}^{-1}$, полоса поглощения Амид II также сдвигается в область низких частот до $1\,539\text{ см}^{-1}$.

Необходимо отметить низкочастотный сдвиг полосы пропускания сульфатных групп формазана до $1\,228\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые сдвиги свидетельствуют о взаимодействии положительно заряженных амидных групп полипептидной цепи желатина с имеющимися в формазане отрицательно заряженными сульфогруппами. При увеличении концентрации 1-(4-сульфофенил)-производного формазана интенсивность полосы увеличивается, а величина сдвига остается постоянной и не зависит от содержания формазана в желатине.

Кроме того, оказалось, что на величину максимального значения сорбционной емкости ОЖГ по отношению к исследуемым реагентам влияет пространственная структура лигандов. Так, $a_{\text{макс}}$ 1-(4-сульфофенил)бензтиазолилпроизводного составляет 32.9 мкмоль/г , что почти в 10 раз больше, чем величина $a_{\text{макс}} = 3.44\text{ мкмоль/г}$ при иммобилизации его гидроксифенилсодержащего аналога.

Полученные тест-системы на основе ОЖГ и сульфосодержащих формазанов имеют равномерную красно-оранжевую окраску, интенсивность которой зависит от структурных особенностей формазанов. Так, желатиновые матрицы с иммобилизованными 2-гидроксизамещенными формазанами окрашены слабее, чем при использовании незамещенных сульфосодержащих формазанов.

Оптические характеристики реагентов в ОЖГ принципиально не отличаются от аналогичных

характеристик в растворе, что свидетельствует о сходстве состояний реагентов в растворе и желатиновой фазе. Наблюдаемые незначительные смещения длин волн максимального поглощения иммобилизованных реагентов $\Delta\lambda$ (до 20–25 нм) обусловлены межмолекулярными взаимодействиями с желатиновым микроокружением и не затрагивают хромофорных систем реагентов.

При исследовании сорбционной способности модифицированного ОЖГ по отношению к ионам Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) отмечено, что значительные хромогенные изменения наблюдаются лишь по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II) . Диапазон линейности градуировочного графика для твердофазно-фотометрического определения никеля (II) с использованием модифицированного ОЖГ на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана составляет 0.1–7.2 мкг/л, предел обнаружения — 0.006 мкг/л. Определению Ni(II) не мешают Zn(II) , Co(II) , Cd(II) в соотношении 5:1 (по массе) [22]. Мешающее влияние на аналитический сигнал исследуемого индикатора оказывают ионы Cu(II) , поэтому при определении Ni(II) в анализируемые растворы следует вводить в качестве маскирующего компонента аскорбиновую кислоту.

Показано, что при твердофазно-фотометрическом определении меди (II) с использованием модифицированного ОЖГ на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана линейность градуировочного графика сохраняется в пределах 0.1–7.5 мг/л [23], предел обнаружения составляет 0.004 мкг/л. Определению Cu(II) не мешают Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) в соотношении 7:1 (по массе).

Твердофазные реактивные индикаторные системы с предварительным концентрированием определяемого компонента. К сожалению, зачастую функционализация поверхности твердофазных носителей органическими реагентами сопровождается значительным снижением хромофорных и комплексообразующих свойств “закрепленных” формазанов. В связи с этим в ряде случаев предпочтительнее для создания тест-систем использовать *второй вариант* получения ТРИС, основанный на предварительном извлечении и концентрировании ионов металлов твердофазным носителем с последующей обработкой растворами формазанов и детектированием элементов непосредственно на твердой фазе по изменению окраски сорбента. Такой подход позволяет выделить следовые концентрации веществ из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить пределы

обнаружения, что, в свою очередь, повышает точность и чувствительность анализа.

Нами показано [24], что использование в качестве концентраторов-сорбентов тканевых дисков из натурального льна, выпускаемого в соответствии с ГОСТ 20272–98, позволяет определять содержание ионов меди (II) на уровне ниже предельно допустимой концентрации (ПДК). Образцы дисков с сорбированными ионами Cu(II) после реакции с этанольным раствором 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазана приобретают синий цвет ($\lambda_{\max} = 640$ нм), причем увеличение интенсивности окраски пропорционально увеличению концентрации ионов Cu(II).

Линейность градуировочного графика соблюдается в концентрационном интервале Cu(II) 0.03–0.8 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.009 и 0.015 мкг/мл для твердофазно-спектроскопического и тест-методов соответственно. Определению содержания Cu(II) не мешают 50-кратные избытки Ca(II), Mg(II), Pb(II), Zn(II) и 20-кратные — Cr(III).

Данные гибридные тест-системы апробированы на реальных объектах: природных и дождевых водах, снежном покрове, смыве с листьев деревьев, расположенных вдоль городских магистралей. Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы. Метрологические характеристики свидетельствуют об их правильности и отсутствии систематических погрешностей. Правильность методик доказана методом инверсионной вольтамперометрии и методом введено–найдено.

Твердофазные реактивные индикаторные системы с сорбцией сформированного в растворе комплексного соединения. Использование *третьего варианта* создания тест-систем позволяет избежать негативного влияния структурных и пространственных факторов, определяющих эффективность сорбции внутрикомплексного соединения на твердофазную матрицу, и при этом уменьшить время развития окраски, повысить селективность, чувствительность и точность измерения аналитического сигнала.

Сульфосодержащие формазаны (см. схему 1) легко взаимодействуют с ионами металлов в растворах с образованием внутрикомплексных соединений с высоким хромогенным эффектом. В результате иммобилизации сформированных формазанатов металлов, например гранулами ДИАСОРБ-100-ТА, минеральная матрица окрашивается в тот же цвет, что и комплексное соединение. Это позволяет

проводить визуальный скрининг монокомпонентных по металлам проб воды. Максимум полос поглощения в спектрах диффузного отражения твердофазных комплексных соединений практически совпадают с максимумами поглощения комплексов, полученных в растворе, что свидетельствует о сохранении состава и строения формазанатов металлов при сорбции на поверхность носителя.

В случае использования в качестве лиганда 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазана максимальная степень извлечения силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА металлов в виде формазанатов при величине pH 5.0 ± 0.5 составляет 98–99%, что превышает почти в два раза данный показатель в случае сорбции ионов металлов на предварительно модифицированный указанными бензазолформазанами носитель (33–47%).

Стоит отметить, что формазанаты Ni(II), Cu(II), Co(II) извлекаются в течение 5 мин., в то время как максимум сорбции формазанатов Zn(II), Cd(II), Pb(II) достигается через 25 мин. Высокие сорбционные показатели силикагеля по отношению к формазанатам успешно использованы для дробного и коллективного извлечения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) из водных сред [25].

Реализация третьего варианта создания ТРИС позволила расширить круг определяемых ионов металлов. Например, показана возможность определения содержания ионов редкоземельных элементов с пределом обнаружения 5–15 нг/мл [26].

В качестве носителя перспективно использование силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин для определения содержания ионов Hg(II), Cu(II) и металлов платиновой группы в природных, сточных водах и технологических растворах. Разработана методика и построена одноцветная визуальная шкала [27] для визуального определения содержания ионов меди (II) с помощью гибридной тест-системы, состоящей из ДИАСОРБ-250-Амин и 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната меди (II), в диапазоне 0.8–4.0 мкг/мл при pH 5.0 ± 0.3 . Предел обнаружения — 0.4 мкг/мл. Развитию окраски не мешают 10-кратные количества ионов Hg(II), Co(II), Cd(II) и 20-кратные — Sc(III), Y(III), Sm(III), Tb(III), Yb(III), Gb(III).

Стоит отметить, что в случае применения в качестве реагента 1-(4-сульфофенил)-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана для достижения равновесия сорбции формазаната меди (II) поверхностью ДИАСОРБ-250-Амин при pH $(4.5–5.5) \pm 0.3$ требуется 10–15 мин со степенью

извлечения 99%, в то время как формазаанаты Zn(II) и Cd(II) за указанный промежуток времени извлекаются незначительно — 3 и 6% соответственно, а формазаанаты Pb(II), Ni(II) и Co(II) не извлекаются и не мешают определению. Разработанная на основе полученных авторами результатов сорбционно-фотометрическая методика использована при определении меди в природных водах в диапазоне концентраций 0.01–1.0 мг/л [28].

Авторами установлена возможность [29] концентрирования ионов Ni(II) и Zn(II) в виде 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-этил-5-(бензотиазол-2-ил)формазаанатов из водных растворов с концентрацией металла 1.8–2.0 мМ с помощью полиакрилонитрильного волокна, наполненного анионитом АВ-17. Контрастность переходов и зависимость интенсивности окраски, развивающейся на поверхности волокна, от концентрации металлов, наблюдаемые при формировании твердофазных формазаанатов никеля (II) и цинка (II), позволяют сформировать индикаторную шкалу для их определения в растворе.

* * *

Представленные результаты по своей значимости и уровню не уступают известным аналитическим системам. Разработанные авторами гибридные тест-системы являются простыми средствами полуквантитативного сигнального анализа водных сред, сочетающими максимальную быстроту анализа, удобство применения, наглядность результата и достоверность. По сравнению с известными материалами разработанные нами тест-средства основаны на использовании эффективных аналитических реагентов — водорастворимых сульфосодержащих гетарилформазаанов, позволяющих определять индивидуальные экотоксиканты в водных объектах, в том числе и при их совместном присутствии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химический анализ без лабораторий: тест-методы // Вестник РАН. 1997. Т. 67. № 6. С. 508.
2. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазаанов М.: Наука, 1992. 376 с.
3. Прогресс в химии формазаанов / Под ред. Липунова И.Н., Сигейкина Г.И. М.: Научный мир, 2009. 296 с.
4. Липунов И.Н., Сигейкин Г.И., Первова И.Г., Липунова Г.Н. Твердофазные реагенты с формазаановыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 5. С. 64.
5. Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Мельник Т.А., Первова И.Г., Скорых Т.В., Юшкова О.Г. Сорбенты для хроматографического разделения и сорбционно-концентрирования токсичных металлов из разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 6. С. 975.
6. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 2. С. 7.
7. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Юшкова О.Г., Потеряева О.М., Липунов И.Н. Синтез и свойства новых азотсодержащих гетероциклических сорбентов на полимерной основе / Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение. Астрахань. 2000. С. 89.
8. Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г., Липунов И.Н., Семипудова Н.В. Применение бензотиазолилформазаанов для определения, концентрирования и сорбции свинца (II) / Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение. Астрахань. 2000. С. 91.
9. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н. Сорбционные свойства анионита АН-18-10-п, модифицированного гетарилформазаанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 1. С. 6.
10. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Липунов И.Н. Синтез и свойства новых полимерных хелатных сорбентов / Перспективы развития естественных наук в высшей школе. Пермь. 2001. Т. 1. С. 258.
11. Липунов И.Н., Мельник Т.А., Первова И.Г., Жданова Е.Г., Липунова Г.Н. Синтез и сорбционные свойства комплексообразующих ионитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. № 6. С. 680.
12. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Моргалюк В.П., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Синтез и свойства сорбентов с ковалентно иммобилизованными гетарилформазаанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 2. № 5–6. С. 616.
13. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А., Главатских С.П., Липунов И.Н. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазаановыми группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 354.
14. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазаановыми группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 383.
15. Липунов И.Н., Скорых Т.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Мельник Т.А.,

- Олина О.В.* Индикатор для определения ионов никеля (II) в растворе. Патент РФ № 2368896. Заявка 2008118016/04 от 05.05.2008, опублик. 27.09.2009.
16. *Первова И.Г., Скорых Т.В., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Кривокорытова Т.В., Сигейкин Г.И.* Индикатор для определения ионов кадмия (II) в растворе. Патент РФ 2368897. Заявка 2008118017/04 от 05.05.2008, опублик. 27.09.2009.
 17. *Скорых Т.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Мельник Т.А., Липунов И.Н.* Сорбционно-фотометрическое и тест-определение кадмия (II) гетарилформазанами // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 6. С. 592.
 18. *Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Прожерина А.М., Маслаков П.А., Липунов И.Н.* Твердофазные индикаторы на основе силикагеля ДИАСОРБ-Амин / Тез. докл. Второго съезда аналитиков России. Москва. 2013. С. 186.
 19. *Колташева А.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г.* Твердофазный реагент на основе силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин / Тез. докл. VI Всерос. конф. молодых учёных “Менделеев-2012”. Секция 1. Аналитическая химия. СПб. 2012. С. 197.
 20. *Колташева А.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г.* Твердофазный реагент для определения никеля (II) / Студент и научно-технический прогресс. Новосибирск. 2012. С. 209.
 21. *Скорых Т.В., Глазунова Е.А., Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.* Сорбционно-спектроскопическое и тест-определение ионов меди с использованием бензилбензимидазолилформазана на твердой фазе натурального волокна: тез. докл. науч. конф. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2008. С. 86.
 22. *Серова А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.* Оптически прозрачный сенсор для определения содержания никеля (II) в водных объектах / Тез. докл. науч. конф. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2020. С. 187.
 23. *Серова А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.* Исследование сорбционных свойств листового желатина как матрицы для твердофазных тест-систем / Тез. докл. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2020. С. 188.
 24. *Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунов И.Н.* Определение ионов меди (II) на натуральной матрице с использованием бензилбензимидазолилформазана // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 12.
 25. *Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунов И.Н.* Применение твердофазной системы «силикагель—гетарилформазанат» для сорбционно-аналитического определения ионов токсичных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 205.
 26. *Колташева А.В., Скорых Т.В., Липунов И.Н.* Новые хелатные сорбенты для аналитического концентрирования и определения в водных средах ионов двух- и трехвалентных металлов / Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов”. Воронеж. 2011. С. 175.
 27. *Скорых Т.В., Колташева А.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.* Определение ионов Cu(II) путем сорбции металлхелата / III Межд. симп. по сорбции и экстракции “Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы”. Владивосток. 2010. С. 154.
 28. *Маслаков П.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.* Сорбционно-фотометрическое определение меди (II) / Тез. докл. науч. конф. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2018. С. 126.
 29. *Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.* Сорбционное концентрирование и определение металлов полимерными хелатообразующими сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1221.

УДК 543.421/.424

МЕТОДЫ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ В КОМПЛЕКСНОМ АНАЛИЗЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

© 2024 г. Н. Г. Таныкова^a, Ю. Ю. Петрова^{a, *}, М. Ю. Спасенных^b, Е. В. Козлова^b,
Е. А. Леушина^b, Ю. В. Костина^c

^a Сургутский государственный университет
просп. Ленина, 1, Сургут, 628412, Россия

^b Сколковский институт науки и технологий
Большой бул., 30, стр. 1, Москва, 121205, Россия

^c Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: petrova_juju@surgu.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 11.07.2023 г.

Представлены возможности методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии с преобразованием Фурье для структурно-группового и распределительного анализа образцов осадочных пород на примере нефтяных сланцев баженовской свиты Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Результаты рассмотрены в сочетании с комплексом методов, применяемых в геохимическом анализе пород: программируемым пиролизом по методике Рок-Эвал, рентгенофлуоресцентным анализом и элементным CHNS/O-анализом. Показано, что метод ИК-спектроскопии можно использовать для структурно-группового анализа и оценки содержания органического вещества непосредственно в нефтематеринских породах. В исследуемых образцах керогенонасыщенных пород баженовской свиты содержание органического вещества хорошо согласуется с результатами пиролиза, а содержание алифатических фрагментов превышает содержание ароматических в 2.0–2.3 раза, что соответствует преобразованному керогену II типа. Метод ИК-микроскопии с преобразованием Фурье, известный как удобный неразрушающий метод анализа, предоставляет также возможность распределительного анализа органического вещества по шлифованной поверхности образца с использованием цветного площадного картирования. На примере образцов баженовской свиты продемонстрированы неоднородность состава пород и неравномерное распределение органического вещества нетрадиционных коллекторов, что позволяет эффективно использовать метод ИК-микроскопии в комплексе с другими методами исследования нефтематеринских пород.

Ключевые слова: ИК-микроскопия, ИК-спектроскопия, распределительный анализ, нефтяные сланцы, органическое вещество, баженовская свита.

DOI: 10.31857/S0044450224010022, **EDN:** lgjlzp

Для получения геохимической информации о происхождении, качестве и зрелости органического вещества (**ОВ**) осадочных пород используется комплекс методов геохимических исследований, включающий в себя программируемый пиролиз по методике Рок-Эвал [1]; выделение керогена методом кислотной обработки породы [2, 3]; структурно-групповой анализ керогена методами ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье [4–11] и ЯМР-спектроскопии [10, 12]; экстракционное извлечение битумоидов хлороформом в аппарате Сокслета [1, 13–15]; разделение асфальтенов, смол и мальтенов в гептане или

гексане с последующим фракционированием насыщенных и ароматических углеводородов методом препаративной хроматографии (SARA-анализ [13, 16, 17]); хромато-масс-спектрометрическое исследование состава насыщенных и ароматических фракций [16, 18]; а также методы рентгеноструктурного [8, 13], рентгенофлуоресцентного [17], термогравиметрического [13] анализа и др. для изучения элементного и минералогического состава пород. Большинство из них относят к методам валового анализа, которые требуют длительной пробоподготовки пород (измельчения, разложения, сжигания, экстракции

и т.п.) с последующей обработкой или расшифровкой результатов опытными специалистами.

ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье (ИК-спектроскопию) с 60-х гг. прошлого века применяют в исследованиях структурно-группового состава нефтей и битумоидов [15, 16], а также углей и керогена [7, 13, 19–21] при разработке нетрадиционных запасов углеводородов (УВ). Для количественной оценки роли ароматических и кислородсодержащих структур используют спектральные коэффициенты, отражающие соответственно относительное содержание в керогенах конденсированных ароматических и алифатических структур и сложных эфиров [2, 22–24]: степень ароматичности ($AR_1 = S_{3100-3000} / S_{3000-2800}$; $AR_2 = S_{900-700} / S_{3000-2800}$); степень конденсации ароматических колец ($DOC_1 = S_{3100-3000} / S_{1600}$; $DOC_2 = S_{900-700} / S_{1600}$); длина цепи ($CL = S_{900-700} / S_{1600}$); фактор А ($S_{3000-2800} / (S_{3000-2800} + S_{1600})$), характеризующий генерационный потенциал породы; фактор С ($S_{1800-1650} / (S_{3000-2800} + S_{1600})$), характеризующий степень зрелости ОВ, и др.

Отношение интенсивностей (или площадей) полос поглощения алифатических и ароматических фрагментов в ИК-спектрах можно использовать для оценки степени зрелости органического вещества, так как количество ароматических структур возрастает в результате термической деструкции керогена [21, 25].

Изучение керогена методом ИК-спектроскопии показало, что с ростом катагенеза в структуре керогенов (на примере тюменской и баженовской свит) происходят заметные изменения: увеличивается содержание атомов углерода в ароматических структурах, растет степень их конденсации. При этом с глубиной погружения уменьшается количество насыщенных структур, входящих в состав алкильных заместителей, а число незамещенных атомов углерода в ароматических структурах керогена увеличивается [21].

Не так давно метод ИК-спектроскопии получил развитие для исследования органического вещества непосредственно в породах, минуя трудоемкую процедуру выделения керогена, что значительно упрощает стадию пробоподготовки образцов и сокращает продолжительность анализа. При этом в ИК-спектрах идентифицированы полосы поглощения валентных колебаний С–Н связей метиленовых и метильных групп (область 2 800–3 000 см^{-1}), а также валентные колебания С–Н и С=C ароматических связей (3 100–3 000 и ~1 600 см^{-1} соответственно)

органического вещества, а также широкие полосы валентных и деформационных (внеплоскостных и плоскостных) колебаний связей иона карбонатных минералов CO_3^{2-} (1 500–1 400, 876 и 712 см^{-1} соответственно), валентных и деформационных колебаний связей Si–O глинистых и силикатных минералов (1 200–800 и 600–400 см^{-1} соответственно), валентных колебаний Si–O–Si кварца (798–780 см^{-1}) [6, 8, 26, 27]. Для устранения мешающего влияния карбонатных минералов (интенсивная полоса в области 1 430 см^{-1}) предложена обработка измельченной породы раствором соляной кислоты [27].

ИК-микроскопию с преобразованием Фурье (ИК-микроскопию) сравнительно недавно применяют в исследованиях нефтяных сланцев для оценки содержания в них минералов и органического вещества [28]. Цветное картирование в этом методе позволяет получить информацию о неоднородности распределения и связанности органического вещества в общей матрице исследуемого сланца [29]. Кроме того, сочетание ИК-микроскопии с порозиметрией способствует пониманию распределения и сообщаемости пор исследуемых пород.

Ранее нами показана возможность использования ИК-микроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для исследования органического вещества и минералов в породах [27, 30]. Полученные данные продемонстрировали неоднородное распределение карбонатов и органического вещества на поверхности шлифованных образцов карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты, а также дали представление о химической структуре органического вещества.

Таким образом, ИК-микроскопия является удобным неразрушающим методом, сочетающим возможности структурно-группового и распределительного анализа поверхности образцов, характеризующихся сложно построенной органо-минеральной матрицей. Однако этот метод требует дальнейшей оптимизации способов пробоподготовки поверхности образцов, а также верификации на примере пород с различным минералогическим составом, типом керогена и зрелостью органического вещества.

В целом усовершенствование методических подходов к использованию результатов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии для полуколичественного определения органического вещества и минерального состава пород

в комплексе с другими физико-химическими методами исследования позволяет повысить достоверность построения геологических и бассейновых моделей, способствует успешному поиску потенциально коллекторских горизонтов и переводит на более детальный уровень степень оценки нефтегазоносности осадочных пород, обогащенных органическим веществом [30].

Актуальность подобных исследований также обусловлена геологическими особенностями и стратегической важностью объекта исследования – баженовской свиты, которую относят к перспективным нетрадиционным коллекторам.

Баженовская свита сложена разнообразными типами низкопористых пород с переменным составом, среди которых выделяют, например, глинисто-карбонатно-кремнистые и керогеново-глинисто-кремнисто-карбонатные породы [31]. Органическое вещество преимущественно находится в рассеянном состоянии (в порах и микротрещинах) в виде керогена. Для оценки рентабельности и выбора технологии разработки таких месторождений необходима надежная минералого-геохимическая информация о нефтематеринских породах коллектора, степени зрелости органического вещества.

В данной работе применили методы ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии с преобразованием Фурье для структурно-группового и распределительного анализа пород баженовской свиты Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в целях получения информации о минералогическом составе, химической структуре, содержании и распределении органического вещества в комплексе с методами рентгенофлуоресцентного, CHNS/O-элементного анализа и программируемого пиролиза Рок-Эвал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы и реагенты. В качестве объектов исследования выбрали 18 образцов пород переменного состава, содержащих глинистые, кремнистые и карбонатные минералы, с высоким содержанием органического вещества баженовской свиты Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (месторождения Красноленинского свода, глубина отбора 2 700–2 800 м).

Образцы измельчали до размера 200 меш (0.074 мм) и экстрагировали хлороформом х.ч. (“Экос-1”, Россия) битумоиды в аппарате Сокслета до прекращения свечения новой

порции растворителя под люминесцентной лампой. Для исследования двух образцов методом ИК-микроскопии проводили пришлифовку их поверхности так, чтобы две параллельные стороны были плоскими и гладкими. Для приготовления таблеток использовали бромид калия (AppliChem, Германия).

Методы и оборудование. Образцы баженовской свиты анализировали методом ИК-спектроскопии в режиме пропускания в таблетках бромида калия. Навеску (200 мг) смеси KBr-образец (100:1) прессовали под давлением 5 т в течение 5 мин. с откачкой воздуха. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония): диапазон 4 000–400 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, число сканов 32. Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions IR (ver. 2.25).

Поверхность пришлифованных образцов породы исследовали с использованием ИК-микроскопа AIM-9000 (Shimadzu, Япония) в режиме однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ОНПВО, Ge-призма) в спектральном диапазоне 4 000–700 см⁻¹, спектральное разрешение 4 см⁻¹, число сканов 64. На поверхности образца выбирали участки размером 400×300 мкм, в каждом из которых регистрировали ИК-спектры в 12 точках размером 100×100 мкм.

Цветное картирование исследуемой поверхности проводили с использованием программного обеспечения AIMsolution (Shimadzu, ver. 1.2.4.0), задавая минимум и максимум интенсивности поглощения по каждой полосе поглощения.

Рентгенофлуоресцентный анализ измельченных образцов породы баженовского разреза выполняли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония) в условиях вакуума. Содержание элементов (мас. %) рассчитывали методом фундаментальных параметров. Элементный анализ (углерод, водород, азот и сера) образцов породы, в том числе экстрагированных, проводили с использованием анализаторов CHN628S (LECO, США) и CHNS/O PE2400 Series II (Perkin Elmer, США). Атомное соотношение Н/С рассчитывали, используя данные элементного анализа.

Пиролитические параметры [1] определяли с использованием прибора HAWK Wildcat Technology (США) методом программируемого пиролиза по методике Рок-Эвал: S_1 – количество термодесорбированных углеводородов (УВ), мг

УВ/г породы; S_2 – количество углеводородов термического крекинга нелетучих органических соединений, мг УВ/г породы; T_{max} – температура максимального выделения УВ при крекинге, °С; PI – индекс продуктивности, $S_1 / (S_1 + S_2)$; ТОС – общее содержание органического углерода, мас. %.

Пиролитические исследования и элементный CHNS-анализ (CHN628S LECO, США) пород проводили в лаборатории центра добычи углеводородов Сколковского института науки и технологий (Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимическая характеристика образцов по данным пиролиза и элементного анализа. Исследуемые образцы пород баженовской свиты характеризуются высоким содержанием органического углерода от 2 до 14 мас. % (табл. 1) и в основном относятся к главной зоне нефтеобразования (T_{max} от 438 до 450°С). Процесс нефтегенерации в активной стадии обуславливает наличие нефтяных углеводородов в породе и индекс продуктивности PI от 0.1 до 0.4.

Экстракция битумоидов приводит к значительному уменьшению количества термодесорбируемых углеводородов (S_1 менее 1 мг УВ/г породы) и в большинстве проб к уменьшению количества тяжелой фракции углеводородов S_2 в 1.3–2.8 раза, что, в свою очередь, приводит к снижению общего органического углерода ТОС в 1.2–2.1 раза.

Пониженное значение показателя T_{max} при этом более точно характеризует зрелость керогена (табл. 1). Соотношение H/C для шести образцов пород одной скважины (13–18, табл. 1) составляет 1.2 ± 0.3 ($n = 6$, $P = 0.95$) и заметно не отличается для тех же образцов после экстракции битумоидов – 1.1 ± 0.3 ($n = 6$, $P = 0.95$).

В других образцах после экстракции битумоидов соотношение $H/C < 0.45$, что, возможно, отражает влияние карбонатов, а также вариации количества и степени зрелости органического вещества (ОВ) в исследуемых породах. В целом для экстрагированных пород атомное соотношение H/C составляет 1.0 ± 0.2 ($n = 10$, $P = 0.95$), что характеризует морское происхождение ОВ баженовской свиты и II преобразованный тип керогена [21]. Степень катагенетической преобразованности MK_2 соответствует главной зоне нефтеобразования [32].

Структурно-групповой анализ пород. Ранее показано [27], что метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в режиме ОНПВО имеет очевидное преимущество в исследовании

измельченных образцов горных пород на стадии пробоподготовки, так как не требует прессования таблеток с бромидом калия и тем самым является практически неразрушающим методом анализа. Однако интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах ОНПВО значительно ниже по сравнению с ИК-спектрами в режиме пропускания. Кроме того, с увеличением длины волны в НПВО-спектрах возрастают интенсивности полос поглощения, что снижает чувствительность обнаружения функциональных групп ОВ [27]. В связи с этим в данной работе для структурно-группового анализа регистрировали ИК-спектры измельченных пород в режиме пропускания (в таблетках KBr).

Породы баженовской свиты имеют сложный многокомпонентный состав. Большинство полос поглощения, которые идентифицировали в средней инфракрасной области, относят к функциональным группам минералов. По минеральному составу исследованные образцы можно отнести к следующим типам [5, 9, 29]:

- глинисто-карбонатно-кремнистые породы (рис. 1а, образец 2). В ИК-спектрах обнаружили интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей Si–O–Si ($1\ 200$ – $900\ \text{см}^{-1}$) глинистых и кремнистых минералов; полосы поглощения переменной интенсивности валентных, деформационных внеплоскостных и плоскостных колебаний карбонат-иона CO_3^{2-} ($\sim 1\ 430$, 876 и $712\ \text{см}^{-1}$ соответственно); интенсивные полосы валентных колебаний SiO_2 кварца (дублетная полоса в области 800 – $700\ \text{см}^{-1}$); полосы деформационных колебаний связей Si–O кремнистых минералов (600 – $400\ \text{см}^{-1}$); валентных колебаний O–H кристаллизационной воды глинистых минералов ($3\ 700$ – $3\ 600\ \text{см}^{-1}$).
- кремнисто-карбонатные породы (рис. 1б, образец 7). В ИК-спектрах налицо интенсивные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний карбонатов ($\sim 1\ 430$, 876 , $712\ \text{см}^{-1}$); полосы низкой интенсивности валентных и деформационных колебаний Si–O–Si-связей ($1\ 200$ – 900 и 600 – $400\ \text{см}^{-1}$) глинистых и кремнистых минералов соответственно;
- кремнисто-глинистые породы (рис. 1в, образец 18). В ИК-спектрах обнаружены указанные полосы валентных и деформационных колебаний Si–O–Si глинистых и кремнистых пород и отсутствуют или практически отсутствуют

Таблица 1. Геохимическая характеристика образцов пород баженовской свиты до (1–18) и после (1_{ex}–18_{ex}) экстракции битумоидов

№ образца	Глубина, м	S ₁ , мг УВ/г породы	S ₂ , мг УВ/г породы	ТОС, мас. %	T _{max} , °C	PI	H/C	Содержание S, мас. %
1	2 798.8	3.40	33.10	10.19	438	0.09	–	–
1 _{ex}		0.40	11.78	6.46	439	–	0.30	9.31
2	2 811.9	4.02	53.24	13.78	439	0.07	–	–
2 _{ex}		0.65	34.42	11.88	437	–	0.79	6.93
3	2 812.7	3.30	16.35	6.44	447	0.17	–	–
3 _{ex}		0.11	16.33	6.52	442	–	0.79	4.38
4	2 813.6	2.64	6.53	3.63	442	0.29	–	–
4 _{ex}		0.09	4.41	3.09	445	–	0.04	2.80
5	2 814.8	4.68	6.07	3.39	445	0.44	–	–
5 _{ex}		0.1	3.25	2.55	446	–	0.03	1.81
6	2 816.0	2.45	17.31	6.51	445	0.12	–	–
6 _{ex}		0.14	13.26	5.86	446	–	0.68	3.27
7	2 876.4	3.48	11.00	4.36	450	0.24	–	–
7 _{ex}		0.23	6.07	3.63	445	–	0.07	–
8	2 877.1	1.69	7.51	3.26	450	0.18	–	–
8 _{ex}		0.22	4.34	3.13	446	–	0.01	–
9	2 885.6	3.54	56.06	13.81	443	0.06	–	–
9 _{ex}		0.74	36.12	10.96	442	–	1.01	5.30
10	2 887.7	7.94	2.07	1.96	449	0.79	–	–
10 _{ex}		0.16	1.51	1.28	455	–	0.01	–
11	2 888.8	3.76	15.64	6.90	445	0.19	–	–
11 _{ex}		0.29	4.23	3.30	444	–	0.04	–
12	2 889.0	3.49	11.80	5.89	450	0.23	–	–
12 _{ex}		0.39	8.87	5.36	443	–	0.43	–
13	2 721.7	4.27	52.04	13.43	447	0.08	0.92	–
13 _{ex}		0.14	40.48	12.43	446	–	0.93	3.27
14	2 725.1	4.41	37.95	11.62	443	0.10	1.18	–
14 _{ex}		0.26	27.22	9.58	445	–	0.99	8.01
15	2 728.0	2.48	44.67	12.25	446	0.05	1.18	–
15 _{ex}		0.12	43.61	8.20	446	–	1.20	4.48
16	2 729.4	3.11	4.18	2.87	441	0.43	0.85	–
16 _{ex}		0.06	2.08	1.97	446	–	0.71	1.11
17	2 730.4	2.20	3.47	2.44	446	0.39	1.58	–
17 _{ex}		0.11	2.24	1.91	452	–	1.51	0.47
18	2 731.7	1.49	15.38	6.58	445	0.09	1.32	–
18 _{ex}		0.11	15.21	6.50	442	–	1.30	4.61

полосы поглощения, соответствующие карбонат-ионам в области 1 430, 876 и 712 см^{-1} .

Структурно-групповой состав минеральной составляющей исследуемых пород хорошо согласуется с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 2). Так, присутствие оксидов алюминия (до 22%), кремния (до 89%) и калия (до 3%) может характеризовать кремнистые и глинистые минералы; серы (до 15%) и оксида железа (до 21%) – пирит, а оксидов кальция (до 30%) и магния (до 2%) – карбонатсодержащие минералы (табл. 2, образцы 1, 5, 7, 8, 10, 13 и 16). Результаты элементного CHNS/O-анализа (см. табл. 1) подтверждают высокое содержание серы в породах: 4.3 ± 1.6 мас. % ($n = 13$, $P = 0.95$).

Органическое вещество нефтяных сланцев в ИК-спектрах (см. рис. 1) можно характеризовать по полосам поглощения алифатических (3 000–2 800 см^{-1}) и ароматических (1 700–1 600 см^{-1}) функциональных групп [2, 7, 8]: асимметричных валентных колебаний –СН-связей в метильных группах (~2 955 см^{-1}); асимметричных и симметричных валентных колебаний –СН-связей в метиленовых группах (~2 923 и ~2 852 см^{-1} соответственно); валентных колебаний –С=C–ароматического кольца (1 630 см^{-1}).

Оценка содержания органического вещества в породах. Ранее показано [27], что оценка содержания ОВ методом нормирования хорошо коррелирует с данными пиролитических исследований по методу Рок-Эвал (ТОС, мас. %) и результатами дифференциального термического анализа в условиях инертной среды. В данной работе этот подход применили для оценки содержания ОВ в исследуемых породах баженовской свиты.

Для нормирования использовали интенсивности полос (оптическую плотность) в ИК-спектрах пород (см. рис. 1), которые относят к кварцу (797 см^{-1}), глинистым (1 100–1 000 см^{-1}), кремнистым (600–400 см^{-1}), карбонатным (1 450–1 400 см^{-1}) минералам, а также алифатическим (2 925 см^{-1}) и ароматическим (1 630 см^{-1}) связям во фрагментах ОВ. Содержание (ω_i , %) рассчитывали как отношение оптической плотности A_i соответствующих полос к сумме оптических плотностей полос минералов и ОВ в ИК-спектре:

$$\omega_i = 100A_i / (A_{2925} + A_{1630} + A_{1450-1400} + A_{1100-1000} + A_{797} + A_{600-400}).$$

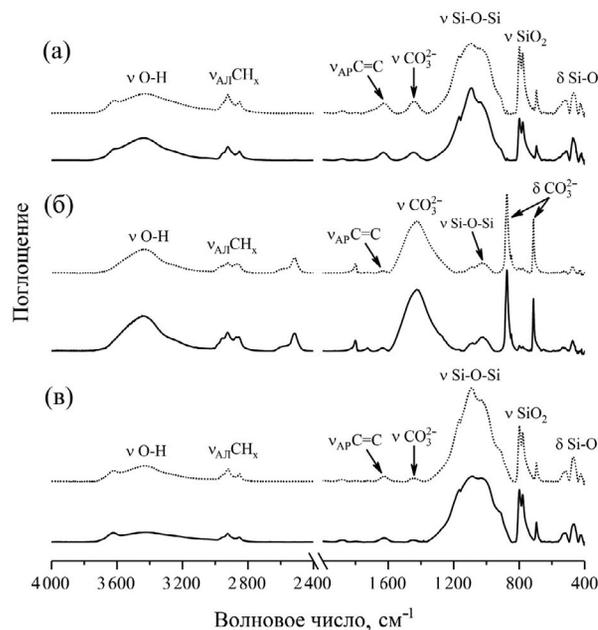


Рис. 1. ИК-спектры пород до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) экстракции битумоидов: а – глинисто-карбонатно-кремнистой породы (образец 2); б – кремнисто-карбонатной породы (образец 7); в – кремнисто-глинистой породы (образец 18).

Содержание ОВ рассчитывали как сумму содержаний алифатических (АЛ, 2925 см^{-1}) и ароматических (АР, 1 630 см^{-1}) фрагментов и сравнивали с пиролитическим показателем ТОС.

Содержание ОВ в образцах исследуемых пород баженовской свиты (табл. 3), которое оценивали с использованием нормирования, варьирует от 3.3 до 17.8% ($9.6 \pm 2.1\%$, $n = 18$, $P = 0.95$), а после экстракции битумоидов – от 3.5 до 13.1% ($8.2 \pm 1.6\%$, $n = 18$, $P = 0.95$), и в большинстве образцов оно снижается по сравнению с содержанием до экстракции.

Полученные методом ИК-спектроскопии значения хорошо согласуются с пиролитическим показателем ТОС, за исключением пород с высоким содержанием карбонатов (образцы 7, 8 и 10), в ИК-спектрах которых наблюдали широкую и интенсивную полосу карбонат-иона с максимумом ~1 430 см^{-1} (см. рис. 1).

Предложенный в нашей работе подход позволяет оценить содержание отдельно алифатических и ароматических фрагментов ОВ и их соотношение (АЛ/АР), которые характеризуют не только химическую структуру нерастворимого ОВ пород, но и тип керогена, а также зрелость ОВ.

Так, показано (см. табл. 3), что в исследованных образцах содержание алифатических фрагментов

Таблица 2. Содержание оксидов породообразующих элементов и серы в образцах пород баженовской свиты, найденное методом рентгенофлуоресцентного анализа (мас. %)

№ образца	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1	0.42	5.28	23.17	0.94	14.74	1.42	9.86	0.67	0.04	20.84
2	0.32	6.71	52.38	0.73	8.11	1.93	3.99	0.68	0.02	11.77
3	0.19	6.98	66.27	0.14	6.10	1.99	0.29	0.65	0.01	7.44
4	0.10	3.63	74.24	0.50	5.22	0.74	1.42	0.38	0.02	5.44
5	1.60	2.09	72.51	0.02	3.50	0.50	9.59	0.30	0.04	4.26
6	0.15	4.94	72.56	0.31	4.99	1.73	0.63	0.54	0.01	6.01
7	1.98	21.31	57.63	–	3.20	3.02	3.70	0.69	0.10	4.81
8	1.80	17.73	50.04	–	8.70	2.83	5.30	0.46	0.08	11.17
9	1.49	13.63	60.40	–	5.90	2.30	1.09	0.39	0.04	6.88
10	1.25	9.45	68.55	–	5.58	1.74	9.40	0.27	0.04	3.95
11	0.67	9.57	62.96	–	8.94	1.86	0.46	0.25	0.07	7.79
12	0.68	6.58	66.00	–	9.82	1.10	1.20	–	0.04	6.95
13	0.46	9.17	37.45	–	4.22	2.94	29.06	0.98	0.07	7.62
14	0.18	6.57	49.68	1.39	10.34	1.68	1.05	0.59	0.02	12.27
15	0.39	7.44	64.34	–	6.49	2.15	0.31	0.68	0.01	7.52
16	1.50	1.86	73.42	0.04	3.46	0.44	9.20	0.26	0.06	4.16
17	–	3.24	88.11	0.34	1.58	0.81	0.80	0.36	0.01	2.04
18	0.33	8.34	59.60	0.27	6.92	2.87	0.77	0.77	0.02	8.69

как до экстракции битумоидов ($6.6 \pm 1.9\%$), так и после нее ($5.3 \pm 1.2\%$) превышает содержание ароматических фрагментов ($3.0 \pm 0.5\%$) в 2.0–2.3 раза. Эти результаты, а также элементный состав (соотношение H/C , табл. 1) хорошо согласуются со II типом аквагенного керогена исследуемых образцов баженовской свиты, который содержит больше алифатических структур.

Тип керогена отражает различие между материалом сапропелевой (аквагенной) и гумусовой (террагенной) природы, строение которых отличается по содержанию фрагментов алифатических и ароматических молекул. Для сапропелевого вещества характерно преобладание алифатических элементов (групп CH_2 , CH_3 , алифатических эфиров и др.) [21].

Распределение органического вещества в породе. Методом ИК-микроскопии с преобразованием Фурье исследовали распределение ОВ и минералов на поверхности двух пришлифованных образцов породы: кремнисто-карбонатного

(образец 7) и кремнисто-глинистого (образец 18). ИК-спектры регистрировали на нескольких участках размером 400×300 мкм в выбранных областях размером 9.6×0.9 мм для образца 7 и 8.0×2.1 мм для образца 18.

В ИК-НПВО-спектрах образцов наблюдали полосы валентных и деформационных колебаний $-CH$ -связей алифатических групп в области $3000-2800$ и $1500-1300$ cm^{-1} соответственно, а также полосы валентных колебаний связей $-C=C-$ ароматических структур в области $1650-1600$ cm^{-1} (рис. 2 и 3), характеризующие ОВ пород. Кроме того, интенсивные полосы в области $1450-1400$ и $880-870$ cm^{-1} относят к карбонатам, в области $1100-1000$ cm^{-1} – к $Si-O-Si$ -связям в глинистых и кремнистых минералах, в области $800-770$ cm^{-1} – SiO_2 (кварца) в составе исследуемых пород.

Цветное картирование (рис. 2 и рис. 3) по алифатическим (2925 cm^{-1} , рис. 2а и рис. 3а) и ароматическим ($1650-1630$ cm^{-1} , рис. 2б и рис. 3б) фрагментам наглядно демонстрирует неравномерное

Таблица 3. Содержание (мас. %) и оценка структуры органического вещества пород баженовской свиты (образцы 1–18, в том числе 1_{ex}–18_{ex} после экстракции битумоидов) методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье ($n = 18$, $P = 0.95$)

№ образца	АР	АЛ	ОВ	АЛ/АР	ТОС, мас. %
1	3.5	5.6	9.2	1.6	10.19
1 _{ex}	1.8	4.0	5.8	2.1	6.46
2	4.5	7.5	12.0	1.7	13.78
2 _{ex}	4.4	8.1	12.5	1.9	11.88
3	2.9	5.0	7.9	1.7	6.44
3 _{ex}	2.5	5.6	8.1	2.3	6.52
4	3.3	3.1	6.4	1.0	3.63
4 _{ex}	2.0	2.2	4.2	1.1	3.09
5	0.8	2.5	3.3	3.0	3.39
5 _{ex}	1.5	2.4	4.0	1.6	2.55
6	3.4	4.8	8.2	1.4	6.51
6 _{ex}	2.9	5.2	8.1	1.8	5.86
7	2.8	15.0	17.8	5.4	4.36
7 _{ex}	2.3	10.8	13.1	4.6	3.63
8	2.6	14.4	16.9	5.6	3.26
8 _{ex}	2.1	5.5	7.7	2.6	3.13
9	4.7	7.1	11.8	1.5	13.81
9 _{ex}	4.6	7.0	11.6	1.5	10.96
10	3.6	10.0	13.6	2.8	1.96
10 _{ex}	2.3	5.0	7.3	2.1	1.28
11	2.3	4.8	7.0	2.1	6.90
11 _{ex}	2.2	2.3	4.5	1.1	3.30
12	2.9	4.4	7.3	1.5	5.89
12 _{ex}	1.2	2.3	3.5	2.0	5.36
13	2.2	10.2	12.4	4.7	13.43
13 _{ex}	2.1	9.2	11.2	4.5	12.43
14	3.8	5.5	9.2	1.4	11.62
14 _{ex}	3.1	5.4	8.5	1.7	9.58
15	4.4	9.6	14.0	2.2	12.25
15 _{ex}	4.7	7.0	11.7	1.5	8.20
16	2.4	2.2	4.7	0.9	2.87
16 _{ex}	5.6	5.6	11.1	1.0	1.97
17	2.1	1.9	4.0	0.9	2.44
17 _{ex}	3.3	2.3	5.6	0.7	1.91
18	2.6	4.7	7.2	1.8	6.58
18 _{ex}	2.6	5.8	8.3	2.2	6.50

распределение ОВ на поверхности исследуемых образцов породы баженовской свиты. Зоны с высокой интенсивностью выбранных полос отмечены красным цветом, далее по убыванию интенсивности — желтым, зеленым и голубым цветами, а сине-фиолетовая зона указывает на отсутствие полосы в ИК-спектре.

Важно отметить, что на поверхности обоих исследованных образцов методом ИК-НПВО-микроскопии обнаружено больше алифатических структур по сравнению с ароматическими, что хорошо согласуется с приведенными ранее сведениями ИК-спектроскопии (см. табл. 3) и данными работы [21]. Кроме того, в кремнисто-карбонатной породе, судя по цветному картированию полос алифатических

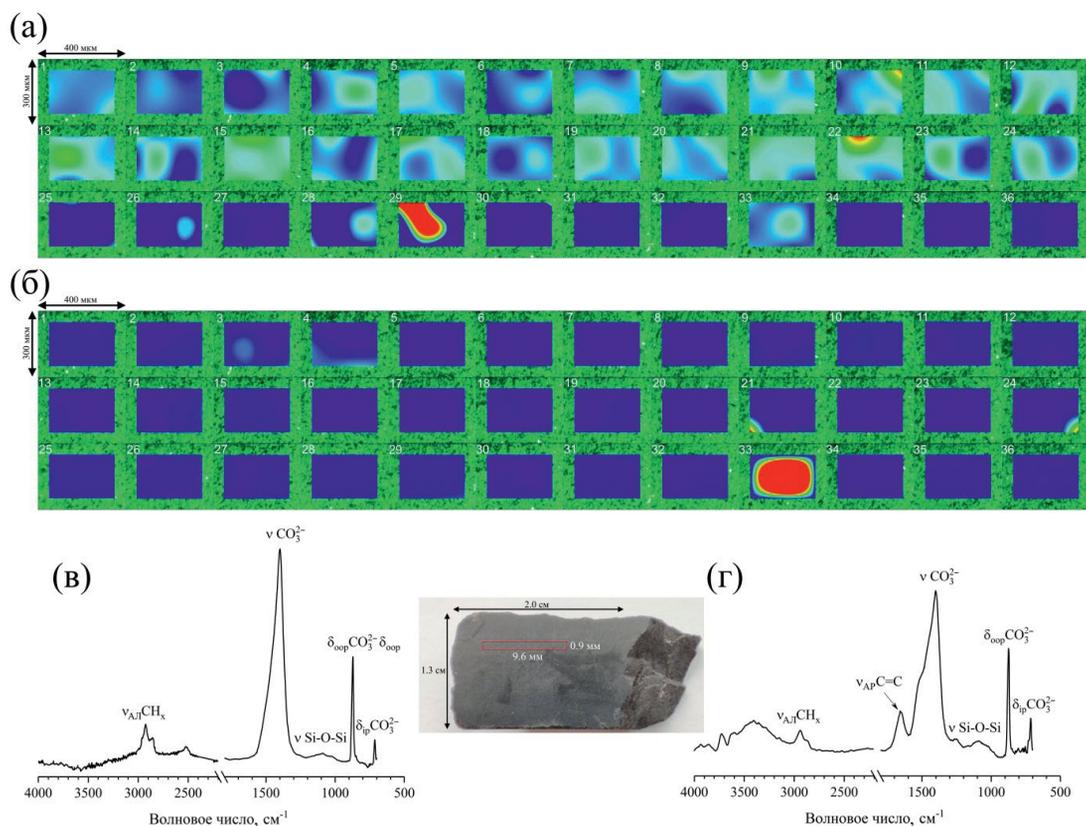


Рис. 2. Картирование поверхности кремнисто-карбонатной породы (образец 7) по валентным колебаниям CH_x ($2\,925\text{ см}^{-1}$) алифатических фрагментов (а) и валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ($1\,630\text{--}1\,650\text{ см}^{-1}$) ароматических фрагментов органического вещества (б); в – ИК-спектр участка 15; г – ИК-спектр участка 33.

фрагментов (образец 7, рис. 2а), содержание органического вещества выше, чем в кремнисто-глинистой породе (образец 18, рис. 3а), что также согласуется с результатами ИК-спектроскопии (см. табл. 3). Ароматические фрагменты в обоих образцах распределены крайне неравномерно (см. рис. 2б и 3б).

* * *

Таким образом, показано, что метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье можно использовать для структурно-группового анализа органического вещества нефтематеринских пород, в том числе керогенонасыщенных (нефтяных сланцев), минуя трудоемкие стадии выделения керогена.

В ИК-спектрах глинисто-карбонатно-кремнистых пород баженовской свиты (в режиме пропускания, в таблетках бромида калия) идентифицированы полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей метиленовых и метильных групп алифатических ($3\,000\text{--}2\,800\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{C}$ -связей ароматических фрагментов ($1\,630\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$).

Метод позволяет также оценить содержание органического вещества (с использованием интенсивности полос валентных колебаний алифатических и ароматических структур), его происхождение и степень зрелости.

Показано, что в исследуемых образцах пород баженовской свиты содержание алифатических фрагментов превышает содержание ароматических в 2.0–2.3 раза, что хорошо согласуется с геохимическими данными, характеризующими преобразованный кероген II типа аквагенной природы.

Продемонстрированы возможности неразрушающего метода ИК-микроскопии с преобразованием Фурье в распределительном анализе поверхности шлифованных образцов. Цветное картирование позволяет визуализировать распределение алифатических и ароматических фрагментов, используя интенсивность соответствующих полос в ИК-спектрах однократно нарушенного полного внутреннего отражения.

В образцах глинисто-карбонатно-кремнистых пород переменного состава показано

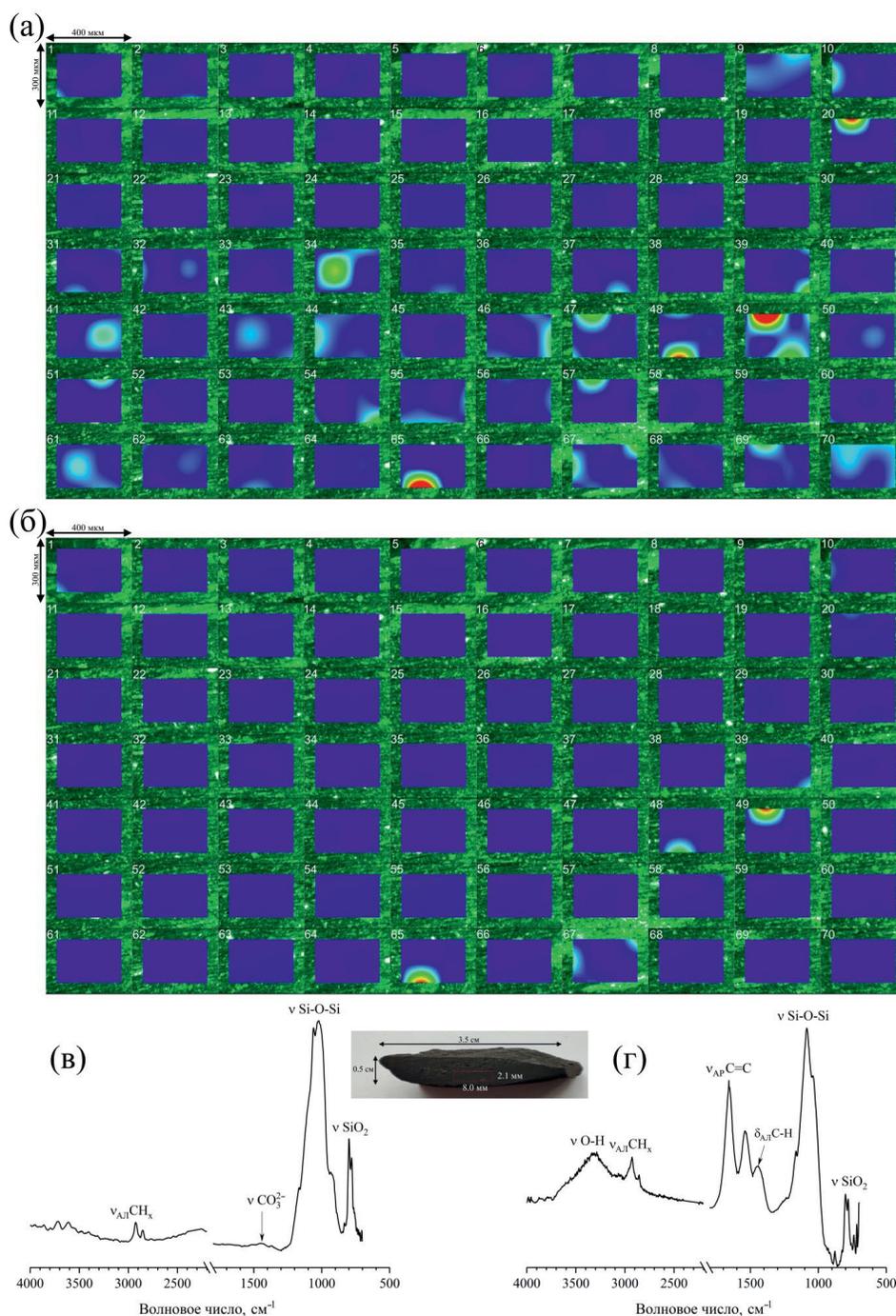


Рис. 3. Картирование поверхности кремнисто-глинистой породы (образец 18) по валентным колебаниям CH_x (2925 см^{-1}) алифатических фрагментов (а) и валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ($1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$) ароматических фрагментов органического вещества (б); в – ИК-спектр участка 34; г – ИК-спектр участка 49.

неравномерное распределение органического вещества, в том числе его большая аккумуляция в карбонатных прослоях по сравнению с глинистыми и кремнистыми минералами.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Правительству Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от

04.09.2020 № 10-П-1308) и Министерству науки и высшего образования РФ (программа развития Научного центра мирового уровня “Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты”, соглашение № 075-10-2020-119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балущкина Н.С., Пронина Н.В., Полудеткина Е.Н., Костенко О.В., Юрченко А.Ю., Борисов Р.С., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Хамидуллин Р.А., Стрельцова Е.Д. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44.
2. Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales // Org. Geochem. 2005. V. 36. P. 1533.
3. Бугаев И.А., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А. Методика выделения керогена из нефтематеринских пород баженовской свиты / Тез. докл. науч. конф. "Ломоносовские Чтения". М., 2014. С. 1.
4. Palayangoda S.S., Nguyen Q.P. An ATR-FTIR procedure for quantitative analysis of mineral constituents and kerogen in oil shale // Oil Shale. 2012. V. 29. № 4. P. 344.
5. Washburn K.E., Birdwell J.E. Multivariate analysis of ATR-FTIR spectra for assessment of oil shale organic geochemical properties // Org. Geochem. 2013. V. 63. P. 1.
6. Chen Y., Furmann A., Mastalerz M., Schimmelmann A. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR // Fuel. 2014. V. 116. P. 538.
7. Dang S.T., Sondergeld C.H., Rai C.S. Study of kerogen maturity using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) / Proceedings – SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers (SPE). 2015. P. 175149-MS.
8. Labus M., Lempart M. Studies of polish Paleozoic shale rocks using FTIR and TG/DSC methods // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 161. P. 311.
9. Bansal V.R., Kumar R., Sastry M.I.S., Badhe R.M., Kapur G.S., Saxena D. Direct estimation of shale oil potential by the structural insight of Indian origin kerogen // Fuel. 2019. V. 241. P. 410.
10. Бушев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В. Результаты ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1146.
11. Cesar J., Quintero K. Organic geochemistry of kerogen from La Luna Formation, Western Venezuelan Basin, using diffuse reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy (DRFTIR) // Fuel. 2020. V. 282. Article 118805.
12. Wang X., Zhu Ya., Liu Yu., Li W. Molecular structure of kerogen in the Longmaxi Shale: Insights from solid state NMR, FT-IR, XRD and HRTEM // Acta Geol. Sin. 2019. V. 93. № 4. P. 1015.
13. Каюкова Г.П., Хасанова Н.М., Габдрахманов Д.Т., Михайлова А.Н., Назимов Н.А., Сотников О.С., Евдокимов А.М. Изменения нефтегенерационного потенциала доманиковых пород в условиях гидротермальных и пиролитических воздействий // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. № 4. Статья № 3. С. 1.
14. Конторович А.Э., Костырева Е.А., Родякин С.В., Сотнич И.С., Ян П.А. Геохимия битумоидов баженовской свиты // Геология нефти и газа. 2018. № 2. С. 79.
15. Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Timirgalieva A.H., Yusupova T.N. Study of hydrocarbons adsorbed in asphaltenes of domanic formation bitumoid // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. № 4. P. 479.
16. Vakhin A.V., Onishchenko Ya.V., Nazimov N.A., Kadyrov R.U. Thermal transformation of the mobile-hydrocarbon composition of domanic deposits of Volga-Ural oil-and gas-bearing province // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. V. 53. P. 511.
17. Ширяева Р.Н., Сагитова Ч.Х., Бадикова А.Д., Цадкин М.А. Состав и структурные особенности асфальтенов тяжелой нефти // Вестн. Башкир. ун-та. 2020. Т. 25. № 1. С. 73.
18. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав растворимого органического вещества горючего сланца дмитриевского месторождения Кузбасса // Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
19. Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // Fuel. 2009. V. 88. № 1. P. 139.
20. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Характеристики горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Химия твердого топлива. 2009. № 3. С. 3.
21. Борисова Л.С., Фомин А.Н., Ярославцева Е.С. Трансформация в катагенезе состава и структуры нерастворимого органического вещества глубокопогруженных юрских отложений на севере Западно-Сибирского бассейна // Петролеомика. 2022. Т. 2. № 1. С. 72. (Borisova L.S., Fomin A.N., Yaroslavtseva E.S. Catagenetic transformation of the composition and structure of insoluble organic matter in deep jurassic sediments in the north of the West Siberian basin // Pet. Chem. 2022. V. 62. № 2. P. 191.)
22. Юркевич И.А., Разумова Е.Р. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов. М.: Наука, 1981. 158 с.
23. Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 104. P. 22.

24. *Iglesias M.J., Jiménez A., Laggoun-Défarge F., Suárez-Ruiz I.* FTIR study of pure vitrains and associated coals // *Energy Fuels*. 1995. V. 9. P. 458.
25. *Конторович А.Э., Борисова Л.С., Фомин А.Н., Ярославцева Е.С.* Эволюция состава и структурных особенностей нерастворимого органического вещества юрских отложений Западной Сибири в катагенезе (по результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии образцов из сверхглубоких скважин) / *Химия нефти и газа: м-лы IX Межд. конф.* / Под ред. Р.С. Мин. Томск: ИОА СО РАН, 2015. С. 246.
26. *Петрова Ю.Ю., Таныкова Н.Г., Спасенных М.Ю., Козлова Е.В.* Возможности метода ИК-спектроскопии в оценке нефтегенерационного потенциала нефтяных сланцев // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2020. Т. 61. № 1. С. 34. (*Petrova Yu.Yu., Tanykova N.G., Spasennykh M.Yu., Kozlova E.V.* The possibility of using IR spectroscopy in the estimation of the oil-generating potential of oil shales // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2020. V. 75. № 1. P. 28.)
27. *Tanykova N., Petrova Yu., Kostina J., Kozlova E., Leushina E., Spasennykh M.* Study of organic matter of unconventional reservoirs by IR spectroscopy and IR microscopy // *Geosciences*. 2021. V. 11. № 277. P. 1.
28. *Washburn K.E., Birdwell J.E., Foster M., Gutierrez F.* Detailed description of oil shale organic and mineralogical heterogeneity via Fourier transform infrared microscopy // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 7. P. 4264.
29. *Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A.* Heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis // *J. Microsc.* 2014. V. 256. № 3. P. 177.
30. *Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю., Спасенных М.Ю., Вторушина Э.А., Кульков М.Г., Вторушин М.Н., Куклина В.М., Нехорошев С.В., Козлова Е.В., Костина Ю.В.* Оценка минералогического состава и содержания органического вещества пород нефтяных сланцев методом ИК-микроскопии // *Геохимия*. 2023. Т. 68. № 3. С. 315. (*Tanykova N.G., Petrova Yu.Yu., Spasennykh M.Yu., Vtorushina E.A., Kul'kov M.G., Vtorushin M.N., Kuklina V.M., Nekhoroshev S.V., Kozlova E.V., Kostina J.V.* Evaluation of mineralogical composition and organic matter content of oil shales by IR microscopy // *Geochemistry Int.* 2023. V. 61. № 3. P. 306.)
31. *Макарова О.М., Коробова Н.И., Калмыков А.Г., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Белохин В.С., Козлова Е.В., Косоруков В.Л., Мануилов Е.А.* Основные типы пород баженовской свиты на Сургутском своде и сопредельных территориях // *Георесурсы*. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 155.
32. *Ермолкин В.И., Керимов В.Ю.* Геология и геохимия нефти и газа. М.: Недра, 2012. 460 с.

УДК 543.062

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МАТРИЦЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ

© 2024 г. Е. Л. Герасимова^а, Е. Р. Салимгареева^а, Е. А. Елтышева^а, А. В. Иванова^{а, *}, А. И. Матерн^а

^а Химико-технологический институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: a.v.ivanova@urfu.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 16.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

Оценено влияние матричного эффекта и исследуемых антиоксидантов на результаты определения антиоксидантной емкости потенциометрическим способом. Предложен прием, позволяющий на примере окислительно-восстановительной (ОВ) системы гексацианоферратов учесть влияние указанных параметров на установление равновесного потенциала системы и свести к минимуму искажение результатов. Прием заключается во введении серии добавок окисленного компонента ОВ-системы после его взаимодействия с исследуемым образцом. Такой подход позволяет построить градуировочный график на фоне матрицы исследуемого объекта после завершения реакции антиоксиданта с окислителем и определить значение предлогарифмического коэффициента в условиях проведения эксперимента. Прием апробирован при определении индивидуальных антиоксидантов и анализе объектов сложного состава (экстрактов растительного сырья) как способом с участием ОВ-системы, так и с участием окисленного компонента ОВ-системы.

Ключевые слова: антиоксидантная емкость, потенциометрия, матричный эффект, экстракт лекарственного растительного сырья.

DOI: 10.31857/S0044450224010036, **EDN:** lfaanr

Соединения с антиоксидантными свойствами являются биологически активными соединениями, защищающими клетки организма от повреждения активными формами кислорода [1, 2]. Определение антиоксидантов (АО) как в экзогенных источниках, так и в биологических жидкостях и тканях представляет интерес для фармации, медицины, пищевой промышленности и многих других областей.

Существует большое количество подходов к определению антиоксидантов [3–10], что объясняется разнообразием механизмов их действия в организме, различными моделями окислителей, с использованием которых исследуются антиоксидантные свойства.

Выбор метода регистрации аналитического сигнала, как правило, зависит от свойств модельного окислителя, концентрация которого меняется в процессе окислительно-восстановительной

реакции, обеспечивающей возникновение аналитического сигнала.

Наиболее широко распространены спектрофотометрические и хемилюминесцентные методы, благодаря применению которых изучена способность инактивировать пероксильные радикалы, восстанавливать ионы меди и железа, способность к гашению радикалов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, выполнено определение общего содержания полифенольных соединений по методу Фолина–Чокалтеу и др. [3, 4, 6–9]. Однако для этих методов имеется ряд концентрационных ограничений, а также сложности при анализе мутных и окрашенных образцов.

Электрохимические методы [5, 10–16], в частности потенциометрический [11–16], не имеют указанных ограничений, достаточно просты и экспрессны. Кроме того, использование электрохимических подходов отвечает природе

электронно-протонного переноса, на котором основан механизм антиоксидантного действия [1, 2].

Ранее нами предложены подходы к исследованию антиоксидантов, основанные на использовании модели потенциалобразующей обратимой ОВ-системы и регистрации изменений потенциала в результате взаимодействия антиоксиданта с окисленным компонентом системы в качестве аналитического сигнала [11–16].

Подходы, основанные на применении потенциометрического метода, зарекомендовали себя как информативные, экспрессные и доступные. С их использованием проанализировано большое количество пищевых, фармацевтических и биологических объектов, показана достоверность получаемых результатов, выполнено сравнение с рядом независимых методов. Кроме того, простые и доступные потенциометрические методики перспективны при создании персонализированных миниатюрных устройств [15].

Несмотря на то, что применение ОВ-систем обосновано с термодинамической и кинетической точек зрения как при определении индивидуальных антиоксидантов, так и при анализе объектов сложного состава (экстрактов растительного сырья, пищевых продуктов, биологических объектов и т.п.), матрица объекта и сами вещества с антиоксидантными свойствами могут оказывать влияние на величину аналитического сигнала. Эффект матрицы и АО может проявляться из-за влияния компонентов пробы, в основном органического происхождения, на установление равновесного потенциала в результате специфической адсорбции на поверхности электрода.

Поскольку поверхность платинового электрода в водных растворах имеет положительный заряд (~ 0.2 – 0.3 В по водородной шкале в различных электролитах [17]), а компоненты растительной матрицы, особенно полифенольной и тиольной природы, могут быть частично диссоциированы и находиться в анионной форме, процессы адсорбции в данном случае имеют высокую вероятность. Кроме того, следует учитывать, что основной антиоксидантный состав объектов растительного происхождения представляют соединения полифенольной природы, поэтому возможно протекание конкурирующих реакций комплексообразования полифенолов с железом при использовании комплексов железа в качестве окислителя [18], также приводящее к сдвигу потенциала.

На этот сдвиг может влиять и собственный потенциал антиоксидантов, в большинстве случаев проявляющих восстановительные свойства и обладающих достаточно низкими значениями ОВ-потенциалов, что может приводить к смещению в отрицательную область и завышению значений антиоксидантной емкости (АОЕ). Однако при наличии определяющей потенциал системы, вероятнее всего, влияние потенциала антиоксидантов сводится к минимуму.

В практике аналитической химии для устранения влияния матричного эффекта используют различные подходы [19–22]. Возможно создание внутренних стандартов (калибровок) на каждый тип матрицы [20], что является очень трудоемким процессом и не позволяет учесть специфику каждого исследуемого объекта.

Устранить матричный эффект можно путем использования вариантов пробоподготовки, в том числе обработки различными растворителями и воздействием температуры [21]. Описано также проведение анализа в среде растворителей, подавляющих ионизацию молекул.

В рассматриваемом случае такие подходы не применимы, так как антиоксиданты в основном легко окисляются, в том числе кислородом воздуха, и скорость этого процесса увеличивается с повышением температуры [22]. Кроме того, антиоксиданты целесообразно изучать в условиях, близких к физиологическим, что ограничивает круг используемых растворителей и возможность подавления их диссоциации.

Целью данной работы является разработка аналитических приемов, позволяющих учесть влияние матричного эффекта и исследуемых АО на установление равновесного потенциала сопряженной ОВ-системы и, соответственно, свести к минимуму связанные с этими факторами искажения результатов потенциометрического определения АОЕ.

В качестве сопряженной ОВ-системы использовали систему $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; объектами исследования служили индивидуальные антиоксиданты и объекты сложного состава – экстракты растительного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, KH_2PO_4 , $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ х.ч. (“Реахим”, Россия); антиоксиданты: пирокатехин, пирогаллол, галловая кислота, кверцетин,

цистеин, глутатион (Sigma-Aldrich, США). Растворы антиоксидантов, за исключением кварцетина, растворяли в дистиллированной воде; кварцетин – в этиловом спирте. Антиоксидантную емкость определяли в фосфатном буферном растворе с pH 7.4.

Объектом анализа служили водные настои лекарственного растительного сырья (трава зверобоя, душицы, цветки ноготков, листья мяты перечной, измельченная трава эхинацеи) торговой марки “ФармаЦвет”. Два фильтр-пакета, каждый из которых содержал 1.5 г растительного сырья, согласно указаниям на упаковке, помещали в стеклянную посуду, заливали необходимым объемом кипятка, закрывали и настаивали в течение 15–20 мин., периодически перемешивая.

Приборы и оборудование. Для потенциометрических измерений использовали рН-метр “Эксперт-рН” (“Эконикс-Эксперт”, Россия). Измерения проводили с помощью редокс-платинового электрода ЭПВ-1 и хлоридсеребряного электрода ЭВЛ-1 (Ag/AgCl/3 М КСl) (Гомельский ЗИП, Беларусь).

Методика эксперимента. Построение градуировочной зависимости в системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ потенциала от логарифма соотношений концентраций гексацианоферратов проводили путем четырех последовательных добавлений 0.1 мМ раствора гексацианоферрата (II) калия к системе, содержащей 0.01 М $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0.1 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$. Предлогарифмический коэффициент z^* определяли по наклону зависимости потенциала от соотношения концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Наклон градуировочной зависимости в системе гексацианоферратов по результатам 10 измерений составляет 60 ± 1 мВ/декада ($s_r = 0.01$).

Потенциометрический способ определения антиоксидантной емкости с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ заключается в регистрации изменения потенциала, измеренного до E_1 и после E_2 введения определяемого соединения в раствор, содержащий систему гексацианоферратов калия [11, 13–15]. Сдвиг потенциала является следствием химического взаимодействия антиоксидантов с окислителем $K_3[Fe(CN)_6]$ по реакции (1), т.е. изменения соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм компонентов системы:



где AO – антиоксидант; AO_{Ox} – продукт окисления антиоксиданта, f – стехиометрический коэффициент перед антиоксидантом в реакции с $K_3[Fe(CN)_6]$. Типичный график зависимости потенциала от времени для предложенного метода приведен на рис. 1.

Антиоксидантная емкость эквивалентна эффективной концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$, вступившего во взаимодействие с антиоксидантом, выражается в универсальных единицах М-экв (моль-экв/л) и рассчитывается по формулам (1), (2):

$$AOE = \frac{c_{Ox} - \alpha c_{Red}}{1 + \alpha} q, \quad (1)$$

$$\alpha = (c_{Ox} / c_{Red}) 10^{(E_2 - E_1)F/2.3RT}, \quad (2)$$

где c_{Ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$, М; c_{Red} – концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$, М; E_1 – потенциал, измеренный до введения исследуемого образца, В; E_2 – потенциал, измеренный после добавления исследуемого образца, В; q – коэффициент разбавления образца; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.31$ Дж/К·моль; T – температура, К.

Потенциометрический способ определения антиоксидантной емкости с использованием $K_3[Fe(CN)_6]$. Источником информации об АОЕ в данном подходе служит изменение потенциала, который измеряют 1) после введения антиоксиданта в исходный раствор окислителя $K_3[Fe(CN)_6]$ (E_1) и 2) после добавки $K_3[Fe(CN)_6]$ в тот же раствор (E_2) [12, 16]. За счет избытка окислителя в системе после прохождения реакции (1) с антиоксидантами устанавливается

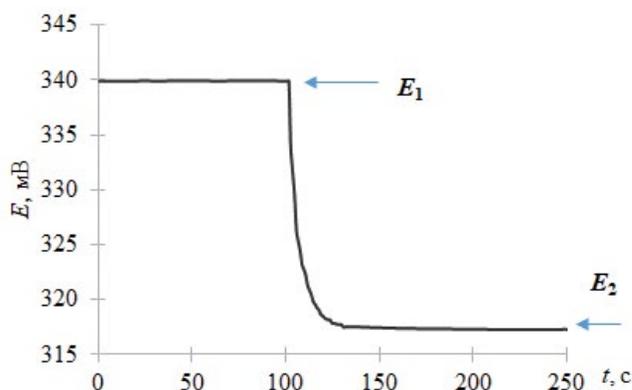


Рис. 1. Зависимость потенциала от времени при введении 0.1 мМ раствора цистеина в раствор системы 0.01 М $K_3[Fe(CN)_6]$ / 0.1 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$.

равновесие между окисленной формой и образовавшейся восстановленной формой системы. Потенциал системы после введения образца в раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ можно выразить уравнением (3):

$$E_1 = E^0 + b \lg \frac{c_{Ox} - X}{X}, \quad (3)$$

где E_1 – потенциал, измеренный после введения исследуемого образца в раствор окислителя, В; X – концентрация антиоксидантов в исследуемом образце, М.

После введения добавки $K_3[Fe(CN)_6]$ потенциал выражается уравнением (4):

$$E_2 = E^0 + b \lg \frac{c_{Ox} - X + c'_{Ox}}{X}, \quad (4)$$

где c'_{Ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в добавке, М.

Типичный вид зависимости потенциала от времени при использовании предложенного подхода приведен на рис. 2.

Антиоксидантную емкость рассчитывают по формулам (5), (6):

$$AOE = \frac{c_{Ox}(1-\alpha) - \alpha c'_{Ox}}{(1-\alpha)}, \quad (5)$$

$$\alpha = 10^{(E_1 - E_2)nF/RT \cdot 2.3} \quad (6)$$

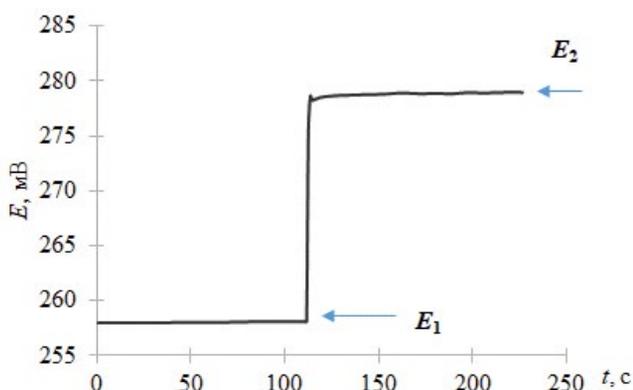


Рис. 2. Зависимость потенциала от времени при добавлении 0.1 М раствора аскорбиновой кислоты к 0.6 мМ раствору $K_3[Fe(CN)_6]$ и последующей добавке 0.6 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве аналитического приема, позволяющего уменьшить влияние матричного эффекта и самих АО, предложено вводить добавки окисленного компонента ОВ-системы после его взаимодействия с исследуемым образцом. Такой подход позволит построить градуировочный график на фоне матрицы исследуемого объекта после прохождения реакции антиоксиданта с окислителем, определить значение предлогарифмического коэффициента в условиях эксперимента и таким образом нивелировать возможное влияние матрицы исследуемого объекта и самих АО на сдвиг равновесного потенциала и результаты определения АОЕ.

Для реализации предложенного подхода после взаимодействия исследуемого образца с системой гексацианоферратов вводили серию последовательных добавок $K_3[Fe(CN)_6]$ и фиксировали значения потенциалов E_3 – E_5 . На рис. 3 представлена зависимость потенциала от времени. Построенная на фоне исследуемого образца градуировочная зависимость потенциала от логарифма соотношения концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ имеет линейный вид

$$E = 60.8 \{c(K_3[Fe(CN)_6])/C(K_4[Fe(CN)_6])\} + 204.5, R^2 = 0.99,$$

соответственно, значение предлогарифмического коэффициента (z^{**}) составляет 60.8 мВ/декада.

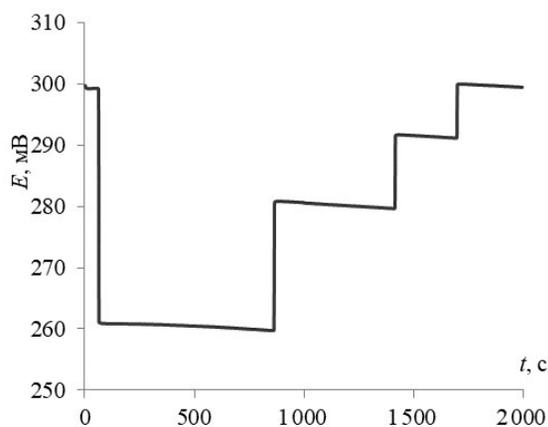


Рис. 3. Зависимость потенциала от времени (а) и от логарифма соотношения концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (б) при добавлении к системе 0.01 М $K_3[Fe(CN)_6]$ / 0.0001 М $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.1 мМ раствора аскорбиновой кислоты и последующих добавках $K_3[Fe(CN)_6]$ ($c_{доб1} = c_{доб2} = c_{доб3} = 0.01$ М).

Значение AOE^* рассчитывали по формуле (1) с учетом предлогарифмического коэффициента z^* , определенного в независимом эксперименте по построению градуировочной зависимости (60 ± 1 мВ/декада, см. ранее). Значение AOE^{**} определяли с учетом угла наклона градуировочной зависимости z^{**} (см. рис. 3), полученной на фоне реакции АО с $K_3[Fe(CN)_6]$. В табл. 1 и 2 приведены результаты определения антиоксидантной емкости индивидуальных антиоксидантов и экстрактов из лекарственного растительного сырья.

Следует отметить, что для аскорбиновой кислоты изменение угла наклона градуировочной зависимости на фоне протекающей реакции незначительно, стехиометрический коэффициент перед аскорбиновой кислотой в реакции (1), как и ожидалось, близок к двум [1, 8]. Однако для тиольных производных, которые обладают выраженными нуклеофильными свойствами [23] и способны сорбироваться на поверхности различных электродов [24], наблюдаются значительные отклонения от теоретически ожидаемых значений стехиометрических коэффициентов. Причем при определении значения AOE с учетом изменения угла наклона градуировочной зависимости стехиометрические коэффициенты в реакции АО с $K_3[Fe(CN)_6]$ близки к единице, что характерно для окисления тиолов с образованием дисульфидных соединений [1].

Для полифенольных соединений также наблюдаются значительные отклонения угла наклона

градуировочной зависимости в чистых растворах ОВ-системы и на фоне реакции с антиоксидантом. Как отмечено ранее [19], это связано с протеканием конкурирующих реакций комплексообразования, чем обусловлены завышенные значения стехиометрических коэффициентов, которые для полифенольных соединений, по различным данным [1, 4, 25], изменяются от 2 до 4.

При исследовании антиоксидантных свойств объектов полифенольной природы эти особенности характерны для всех подходов с использованием комплексов железа, как электрохимических, так и спектрофотометрических, выделяемых в группу FRAP [3, 4], хотя достаточно редко упоминаются авторами. Смещение потенциала в сторону отрицательных значений связано, очевидно, с тем, что образующиеся комплексы полифенолов с ионами железа (III) более устойчивы, чем комплексы с железом (II) [18].

Для случаев, когда отсутствует возможность использования обоих компонентов ОВ-системы, например в случае радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила и комплексов железа, растворимых в органических растворителях [12, 16], нами ранее предложен подход с использованием в качестве модели окислителя окисленного компонента ОВ-системы. В данном исследовании определяющая потенциал система образуется *in situ* в процессе анализа после взаимодействия АО с модельным окислителем, а аналитическим сигналом служит изменение

Таблица 1. Значения антиоксидантной емкости индивидуальных антиоксидантов, полученные с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ с учетом и без учета влияния матричного эффекта ($c(AO) = 0.1$ мМ, $n = 5$, $P = 0.95$)

Антиоксидант	С построением градуировочной зависимости		Без построения градуировочной зависимости, $AOE^* \times 10^4$, М-экв
	$AOE^{**} \times 10^4$, М-экв	z^{**} , мВ/декада	
Аскорбиновая кислота	1.99 ± 0.02 ($s_r = 0.01$)	61 ± 1 ($s_r = 0.01$)	2.02 ± 0.02 ($s_r = 0.01$)
Цистеин	1.02 ± 0.10 ($s_r = 0.03$)	64 ± 2 ($s_r = 0.01$)	1.19 ± 0.10 ($s_r = 0.03$)
Глутатион	1.00 ± 0.09 ($s_r = 0.03$)	62 ± 2 ($s_r = 0.02$)	1.24 ± 0.09 ($s_r = 0.03$)
Пирокатехин	4.82 ± 0.35 ($s_r = 0.02$)	65 ± 1 ($s_r = 0.003$)	5.56 ± 0.26 ($s_r = 0.03$)
Пирогаллол	4.25 ± 0.17 ($s_r = 0.01$)	66 ± 1 ($s_r = 0.02$)	5.18 ± 0.09 ($s_r = 0.01$)
Кверцетин	3.56 ± 0.19 ($s_r = 0.02$)	65 ± 1 ($s_r = 0.01$)	4.40 ± 0.15 ($s_r = 0.02$)
Галловая кислота	4.28 ± 0.18 ($s_r = 0.02$)	64 ± 2 ($s_r = 0.03$)	5.31 ± 0.26 ($s_r = 0.03$)

Таблица 2. Результаты определения антиоксидантной емкости экстрактов из растительного сырья с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ ($c(AO) = 0.1$ мМ, $n = 5$, $P = 0.95$)

Объект анализа	С построением градуировочной зависимости		Без построения градуировочной зависимости, $AOE^* \times 10^3$, моль-экв/100 г
	$AOE^{**} \times 10^3$, моль-экв/100 г	z^{**} , мВ/декада	
Календула лекарственная (<i>Calendula officinalis</i> L.)	0.33 ± 0.02 ($s_r = 0.05$)	62 ± 2 ($s_r = 0.01$)	0.41 ± 0.02 ($s_r = 0.01$)
Душица обыкновенная (<i>Origanum vulgare</i>)	1.82 ± 0.15 ($s_r = 0.08$)	64 ± 3 ($s_r = 0.02$)	2.16 ± 0.12 ($s_r = 0.05$)
Эхинацея пурпурная (<i>Echinacea purpurea</i>)	1.14 ± 0.06 ($s_r = 0.04$)	65 ± 2 ($s_r = 0.02$)	1.38 ± 0.10 ($s_r = 0.08$)
Зверобой стелющийся (<i>Hypericum humifusum</i>)	0.48 ± 0.04 ($s_r = 0.05$)	63 ± 1 ($s_r = 0.01$)	0.65 ± 0.02 ($s_r = 0.02$)
Мята перечная (<i>Mentha piperita</i>)	1.29 ± 0.04 ($s_r = 0.01$)	62 ± 2 ($s_r = 0.02$)	1.54 ± 0.05 ($s_r = 0.01$)

потенциала, регистрируемое после реакции АО с окислителем и последующей добавки модельного окислителя.

Очевидно, поскольку в данном случае добавка окислителя вводится на фоне произошедшей реакции с антиоксидантом, влияние матрицы будет нивелировано. Для подтверждения данной гипотезы сравнили результаты определения АОЕ с использованием реакции АО с окисленной формой $K_3[Fe(CN)_6]$ и последующей добавки $K_3[Fe(CN)_6]$ (AOE^{***}) [12, 16] с результатами, полученными при введении серии последовательных добавок окисленного компонента и определении угла наклона градуировочной зависимости (z^{****} , AOE^{****}). На рис. 4 представлена зависимость потенциала от времени при введении цистеина в раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ и серии добавок $K_3[Fe(CN)_6]$.

При определении антиоксидантной емкости с использованием реакции АО с $K_3[Fe(CN)_6]$ и серии последовательных добавок $K_3[Fe(CN)_6]$ (E_2-E_4) AOE^{****} и предлогарифмический коэффициент z^{****} рассчитывали путем решения системы уравнений (3), (4), (7), (8):

$$E_3 = E^0 + b \lg \frac{c_{Ox} - X + c'_{Ox} + c''_{Ox}}{X}, \quad (7)$$

где E_3 – потенциал, измеренный после введения второй добавки окислителя, В; c''_{Ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ во второй добавке, М;

$$E_4 = E^0 + b \lg \frac{c_{Ox} - X + c'_{Ox} + c''_{Ox} + c'''_{Ox}}{X}, \quad (8)$$

где E_4 – потенциал, измеренный после введения третьей добавки окислителя, В; c'''_{Ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в третьей добавке, М.

В табл. 3 и 4 приведены результаты определения антиоксидантной емкости индивидуальных антиоксидантов и экстрактов из лекарственного растительного сырья с учетом предлогарифмического коэффициента z^{***} , определенного в независимом эксперименте AOE^{***} с учетом угла наклона градуировочной зависимости z^{****} , полученного решением системы уравнений (3), (4), (7), (8) (AOE^{****}).

На рис. 5 представлены результаты определения АОЕ индивидуальных модельных антиоксидантов, полученных без учета (а) и с учетом (б) изменения наклона градуировочного графика при использовании системы гексацианоферратов и окисленной формы системы $K_3[Fe(CN)_6]$.

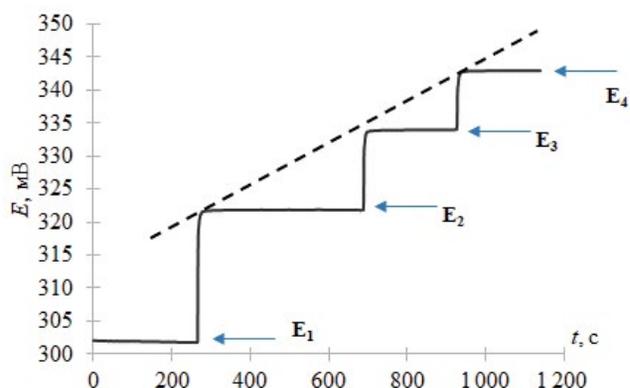
**Рис. 4.** Зависимость потенциала от времени при введении цистеина ($c = 0.1$ мМ) в раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.3 мМ) (E_1) и серии последовательных добавок $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.3 мМ) (E_2-E_4).

Таблица 3. Значения антиоксидантной емкости индивидуальных антиоксидантов, полученные с использованием окисленной формы системы $K_3[Fe(CN)_6]$ ($c(AO) = 0.1$ мМ, $n = 5$, $P = 0.95$)

Антиоксидант	С построением градуировочной зависимости		Без построения градуировочной зависимости
	АОЕ ^{****} × 10 ⁴ , М-экв	z^{****} , мВ/декада	АОЕ ^{***} × 10 ⁴ , М-экв
Аскорбиновая кислота	1.97 ± 0.07 ($s_r = 0.03$)	60 ± 1 ($s_r = 0.02$)	2.01 ± 0.09 ($s_r = 0.04$)
Цистеин	1.04 ± 0.32 ($s_r = 0.03$)	59 ± 2 ($s_r = 0.01$)	1.4 ± 0.25 ($s_r = 0.02$)
Глутатион	1.02 ± 0.09 ($s_r = 0.10$)	60 ± 2 ($s_r = 0.03$)	1.04 ± 0.34 ($s_r = 0.11$)
Пирокатехин	4.78 ± 0.69 ($s_r = 0.02$)	61 ± 1 ($s_r = 0.01$)	4.86 ± 0.59 ($s_r = 0.01$)
Пирогаллол	4.19 ± 0.23 ($s_r = 0.02$)	59 ± 2 ($s_r = 0.03$)	4.23 ± 0.28 ($s_r = 0.02$)
Кверцетин	3.48 ± 0.57 ($s_r = 0.07$)	60 ± 1 ($s_r = 0.01$)	3.65 ± 0.59 ($s_r = 0.07$)
Галловая кислота	4.26 ± 0.90 ($s_r = 0.05$)	60 ± 1 ($s_r = 0.01$)	4.36 ± 0.76 ($s_r = 0.04$)

Таблица 4. Результаты определения антиоксидантной емкости экстрактов из растительного сырья с использованием окисленной формы системы $K_3[Fe(CN)_6]$ ($c(AO) = 0.1$ мМ, $n = 5$, $P = 0.95$)

Объект анализа	С построением градуировочной зависимости		Без построения градуировочной зависимости, АОЕ ^{***} × 10 ³ , моль-экв/100 г
	АОЕ ^{****} × 10 ³ , моль-экв/100 г	z^{****} , мВ/декада	
Календула лекарственная (<i>Calendula officinalis</i> L.)	0.31 ± 0.02 ($s_r = 0.06$)	60 ± 1 ($s_r = 0.01$)	0.34 ± 0.02 ($s_r = 0.06$)
Душица обыкновенная (<i>Origanum vulgare</i>)	1.79 ± 0.12 ($s_r = 0.03$)	59 ± 1 ($s_r = 0.01$)	1.84 ± 0.11 ($s_r = 0.03$)
Эхинацея пурпурная (<i>Echinacea purpurea</i>)	1.11 ± 0.05 ($s_r = 0.04$)	59 ± 2 ($s_r = 0.02$)	1.16 ± 0.07 ($s_r = 0.04$)
Зверобой стелющийся (<i>Hypericum humifusum</i>)	0.48 ± 0.05 ($s_r = 0.10$)	60 ± 2 ($s_r = 0.02$)	0.51 ± 0.04 ($s_r = 0.10$)
Мята перечная (<i>Mentha piperita</i>)	1.28 ± 0.15 ($s_r = 0.08$)	60 ± 2 ($s_r = 0.01$)	1.32 ± 0.17 ($s_r = 0.08$)

На рис. 6 представлены аналогичные результаты для экстрактов из растительного сырья.

Таким образом, результаты определения АОЕ*, полученные с использованием системы гексацианоферратов, выше значений АОЕ**, полученных с учетом изменения угла наклона градуировочного графика, и выше значений АОЕ***, полученных с использованием одной окисленной формы системы $K_3[Fe(CN)_6]$ с последующей добавкой $K_3[Fe(CN)_6]$, как для большинства индивидуальных антиоксидантов (за исключением аскорбиновой кислоты), так и для экстрактов сложного состава.

Результаты, полученные с использованием системы гексацианоферратов и учетом изменения угла градуировочной зависимости потенциала

АОЕ** от соотношения концентраций гексацианоферратов калия, статистически не отличаются от результатов, полученных с использованием одной формы системы с последующей добавкой АОЕ***. Это может свидетельствовать о том, что подход с использованием окисленной формы системы с последующей добавкой $K_3[Fe(CN)_6]$ позволяет нивелировать матричный эффект, так как добавка $K_3[Fe(CN)_6]$ вносится на фоне произошедшей реакции с антиоксидантом.

Подтверждает эту гипотезу и то, что результаты, полученные с использованием окисленной формы системы без построения градуировочного графика, и способом с использованием серии добавок статистически не различаются.

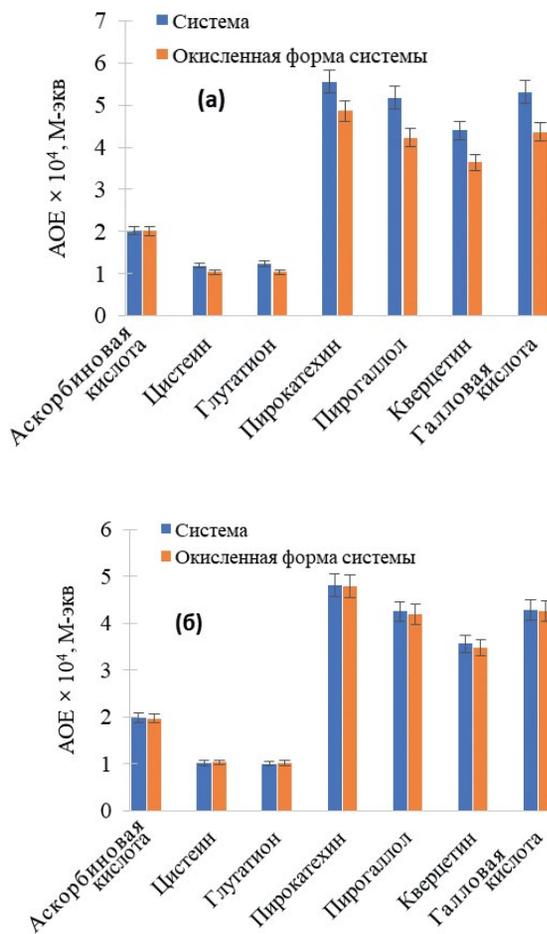


Рис. 5. Антиоксидантная емкость индивидуальных антиоксидантов без учета (а) и с учетом изменения наклона градуировочного графика (б).

Исследовали также влияние концентрации АО на степень отклонения угла наклона электродной функции с использованием системы гексацианоферратов (табл. 5).

Как видно, для цистеина (представителя тиольных антиоксидантов) и пирокатехина (представителя полифенольных антиоксидантов) характерно увеличение отклонения угла наклона электродной функции от угла наклона, определенного в независимом эксперименте (60 ± 1 мВ/декада) при увеличении их концентрации. Данная закономерность подтверждает предположение о влиянии специфической адсорбции и, возможно, в некоторой степени собственного потенциала АО на результаты определения.

* * *

Таким образом, матричный эффект и свойства самих антиоксидантов могут существенно влиять на результаты потенциометрического

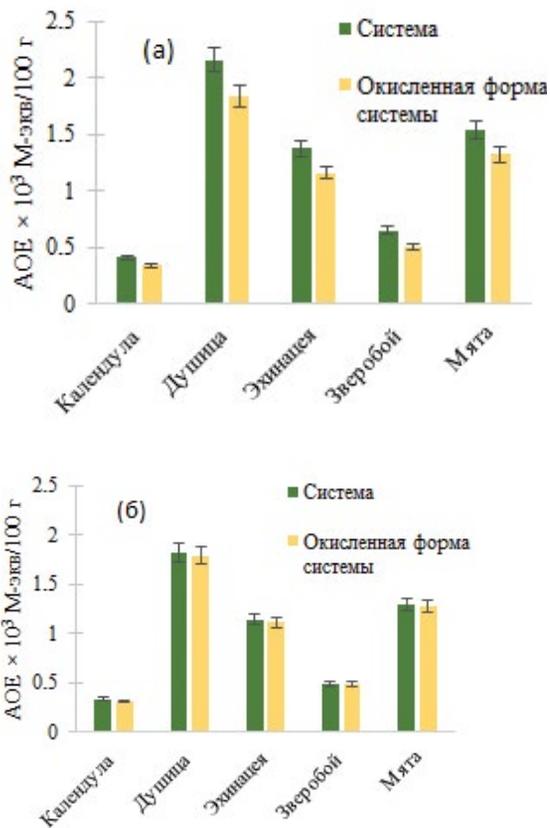


Рис. 6. Антиоксидантная емкость экстрактов растительного сырья без учета (а) и с учетом изменения наклона градуировочного графика (б).

определения антиоксидантной емкости. Особенно это следует учитывать при исследовании объектов растительного происхождения, которые содержат большое количество полифенолов, и биообъектов, содержащих тиольные соединения.

Это, в свою очередь, может служить рекомендацией для учета изменения угла наклона градуировочного графика при определении АО с использованием ОВ-систем или применения подхода с использованием реакции АО с окисленной формой системы и последующей добавкой окисленной формы системы на фоне произошедшей реакции.

Применение описанных приемов, особенно для анализа объектов сложного состава, позволит повысить точность методики потенциометрического определения АОЕ. Подходы, описанные в данном исследовании, могут быть использованы и для других ОВ-систем.

Таблица 5. Значения антиоксидантной емкости индивидуальных антиоксидантов, полученные потенциометрическим способом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в зависимости от концентрации антиоксиданта ($n = 5$, $P = 0.95$)

Антиоксидант	$c(АО) \times \Gamma$	С построением градуировочной зависимости		Без построения градуировочной зависимости	Δz , мВ/декада
		АОЕ** $\times 10^4$, М-экв	z^{**} , мВ/декада	АОЕ* $\times 10^4$, М-экв	
Аскорбиновая кислота	0.5	0.96 \pm 0.04 ($s_r = 0.04$)	61 \pm 1 ($s_r = 0.04$)	0.98 \pm 0.06 ($s_r = 0.05$)	1
	1	1.99 \pm 0.02 ($s_r = 0.01$)	61 \pm 1 ($s_r = 0.01$)	2.02 \pm 0.02 ($s_r = 0.01$)	1
	2	3.94 \pm 0.15 ($s_r = 0.03$)	60 \pm 2 ($s_r = 0.02$)	3.95 \pm 0.18 ($s_r = 0.03$)	0
	3	5.95 \pm 0.26 ($s_r = 0.04$)	60 \pm 2 ($s_r = 0.01$)	5.92 \pm 0.20 ($s_r = 0.04$)	0
	5	9.95 \pm 0.51 ($s_r = 0.03$)	60 \pm 1 ($s_r = 0.01$)	9.97 \pm 0.45 ($s_r = 0.02$)	0
Цистеин	0.5	0.44 \pm 0.03 ($s_r = 0.02$)	61 \pm 1 ($s_r = 0.02$)	0.59 \pm 0.03 ($s_r = 0.02$)	1
	1	1.02 \pm 0.06 ($s_r = 0.03$)	64 \pm 1 ($s_r = 0.01$)	1.19 \pm 0.07 ($s_r = 0.03$)	4
	2	1.95 \pm 0.10 ($s_r = 0.04$)	64 \pm 2 ($s_r = 0.03$)	2.19 \pm 0.14 ($s_r = 0.04$)	4
	3	2.97 \pm 0.05 ($s_r = 0.01$)	64 \pm 2 ($s_r = 0.02$)	3.28 \pm 0.07 ($s_r = 0.01$)	4
	5	5.05 \pm 0.30 ($s_r = 0.03$)	65 \pm 1 ($s_r = 0.02$)	5.31 \pm 0.31 ($s_r = 0.03$)	5
Пирокатехин	0.5	2.21 \pm 0.11 ($s_r = 0.05$)	62 \pm 1 ($s_r = 0.01$)	2.42 \pm 0.17 ($s_r = 0.05$)	2
	1	4.82 \pm 0.25 ($s_r = 0.02$)	65 \pm 1 ($s_r = 0.003$)	5.56 \pm 0.26 ($s_r = 0.03$)	5
	2	9.75 \pm 0.82 ($s_r = 0.07$)	65 \pm 2 ($s_r = 0.02$)	10.52 \pm 0.75 ($s_r = 0.06$)	5
	3	14.36 \pm 0.41 ($s_r = 0.01$)	66 \pm 2 ($s_r = 0.02$)	16.18 \pm 0.54 ($s_r = 0.01$)	6

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00142, <https://rscf.ru/project/20-13-00142/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Free Radicals in Biology and Medicine. Oxford, UK: Oxford University Press, 2015. P. 961.
- Меньщикова Е.Б., Зенков Н.К., Ланкин В.З., Бондарь И.А., Труфакин В.А. Окислительный стресс: патологические состояния и заболевания. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2017. С. 284.
- Apak R., Ozyurek M., Guklu K., Capanoglu E. Antioxidant activity/capacity measurement. I. Classification, physico-chemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays // J. Agric. Food Chem. 2016. V. 64. P. 997.
- Apak R., Ozyurek M., Guklu K., Capanoglu E. Antioxidant activity/capacity measurement. 2. Hydrogen atom transfer (HAT)-based, mixed-mode (electron transfer (ET)/HAT), and lipid peroxidation assays // J. Agric. Food Chem. 2016. V. 64. P. 1028.
- Зиятдинова Г.К., Жупанова А.С., Будников Г.К. Электрохимические сенсоры для одновременного определения фенольных антиоксидантов // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. С. 129. (Ziyatdinova G.K., Zhupanova A.S., Budnikov H.C. Electrochemical sensors for the simultaneous detection of phenolic antioxidants // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. P. 155.)
- Вершинин В.И., Власова И.В., Цюпко Т.Г., Нуколаева Н.А., Харьковская М.А. Методология

- спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Применение статических моделей // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 7. С. 708. (Vershinin V.I., Vlasova I.V., Tsytko T.G., Nikolaeva N.A., Khar'kova M.A. Methodology of the spectrophotometric analysis of organic mixtures: Application of statistical models // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. P. 595.)
7. Hawash M., Jaradat N., Abualhasan M., Thafer M., Sawalhi R., Younes N., Shanaa A., Nuseirat M., Mousa A. In vitro and in vivo assessment of the antioxidant potential of isoxazole derivatives // Sci. Rep. 2022. V. 12. Article 18223.
 8. Apak R., Capanoglu E., Shahidi F. Measurement of Antioxidant Activity & Capacity: Recent Trends and Applications. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2018. P. 337.
 9. George J., Edwards D., Pun S., Williams D. Evaluation of antioxidant capacity (ABTS and CUPRAC) and total phenolic content (Folin-Ciocalteu) assays of selected fruit, vegetables, and spices // Int. J. Food Sci. 2022. V. 2022. Article 2581470.
 10. Voronova O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Geraskevich A.V., Kataeva N.G., Dorozhko E.V., Gamayurova I.S., Lipskikh O.I., Derina K.V. Voltammetric study of the total activity of antioxidants in the blood serum of patients with neurological diseases // Chemosensors. 2021. V. 9. Article 103.
 11. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Brainina Kh.Z. Potentiometric study of antioxidant activity: Development and prospects // Crit. Rev. Anal. Chem. 2015. V. 45. P. 311.
 12. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Кравец И.А., Матерн А.И. Потенциометрическое определение водорастворимых антиоксидантов с использованием комплексов металлов // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 2. С. 156. (Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Kravets I.A., Matern A.I. Potentiometric determination of water-soluble antioxidants using metal complexes // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. P. 173.)
 13. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Gazizullina E.R. An integrated approach to the investigation of antioxidant properties by potentiometry // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1111. P. 83.
 14. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Тимина Д.С., Герасимова Н.Л., Собина А.В., Шалыгина Ж.В., Крашенинина М.П. Определение антиоксидантной емкости объектов фармации потенциометрическим методом. Показатели точности измерений // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 3. С. 259. (Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Gazizullina E.R., Timina D.S., Gerasimova N.L., Sobina A.V., Shalygina Zh.V., Krasheninina M.P. Determination of the antioxidant capacity of pharmaceuticals by potentiometry: Indicators of measurement accuracy // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. P. 378.)
 15. Salimgareeva E., Igdisanova D., Gordeeva D., Yarkova E., Matern A., Gerasimova E., Ivanova A. Portable potentiometric device for determining the antioxidant capacity // Chim. Techno Acta. 2023. V. 10. Article 202310104.
 16. Gerasimova E., Gazizullina E., Kolbaczskaya S., Ivanova A. The novel potentiometric approach to antioxidant capacity assay based on the reaction with stable radical 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl // Antioxidants. 2022. V. 11. Article 1974.
 17. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. С. 519.
 18. Perron N.R., Brumaghim J.L. A Review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding // Cell Biochem. Biophys. 2009. V. 53. P. 75.
 19. Ярошенко Д.В., Карцова Л.А. Матричный эффект и способы его устранения в биоаналитических методиках, использующих хромато-масс-спектрометрию // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. С. 351. (Yaroshenko D.V., Kartsova L.A. Matrix effect and methods for its elimination in bioanalytical methods using chromatography-mass spectrometry // J. Anal. Chem. 2014. V. 69. P. 311.)
 20. Zhou W., Yang Sh., Wang P.G. Matrix effects and application of matrix effect factor // Bioanalysis. 2017. V. 9. P. 1839.
 21. Coelho A.V., de Matos Ferraz Franco C. Tandem Mass Spectrometry. Barcelona: InTechOpen, 2013. P. 650.
 22. Xu D.L., Xu M.M., Wang D.H. Effect of temperature on antioxidant defense and innate immunity in Brandt's voles // Zool Res. 2019. V. 40. P. 305.
 23. Klinger G.E., Zhou Y., Foote J.A., Wester A.M., Cui Y., Alherech M., Stahl Sh.S., Jackson J.E., Hegg E.L. Nucleophilic thiols reductively cleave ether linkages in lignin model polymers and lignin // ChemSusChem. 2020. V. 13. P. 4394.
 24. Roushani M., Jalilian Z., Nezhadali A. Screen printed carbon electrode sensor with thiol graphene quantum dots and gold nanoparticles for voltammetric determination of solatol // Heliyon. 2019. V. 5. Article e01984.
 25. Tanaka T., Matsuo Y., Kouno I. Chemistry of secondary polyphenols produced during processing of tea and selected foods // Int. J. Mol. Sci. 2010. V. 11. P. 14.

УДК 543.552:661:887

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИСМУТА(III) В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД- И ДИМЕТИЛФОРМАМИДСОДЕРЖАЩИХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2024 г. А. В. Трубачев^{а, *}, Л. В. Трубачева^а

^а Удмуртский государственный университет
ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

* e-mail: trub_av@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследовано вольтамперометрическое поведение висмута (III) в ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих растворах, установлены зависимости потенциалов электровосстановления и величин токов пиков висмута (III) от состава смешанного минерально-органического электролита, найдено, что электровосстановление висмута (III) протекает необратимо с участием трех электронов. Показано, что в данных условиях возможно образование комплексов висмута (III), включающих в состав координационной сферы молекулы диметилсульфоксида и диметилформамида. При этом в объеме раствора преобладают комплексные частицы, содержащие в координационной сфере центрального иона три молекулы растворителя, а на электроде разряжаются частицы, содержащие две молекулы ДМСО и одну молекулу ДМФА. Найдены области линейной зависимости тока пика висмута (III) от его концентрации в растворе. Оценены возможности применения ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих электролитов для вольтамперометрического определения висмута в лекарственных препаратах.

Ключевые слова: вольтамперометрия, висмут, водно-органическая среда.

DOI: 10.31857/S0044450224010041, **EDN:** lexhaw

Изучению вольтамперометрического поведения висмута (III) и возможности его электроаналитического определения в различных средах и материалах посвящен ряд исследований. В работе [1] изучено вольтамперометрическое поведение висмута (III) в солянокислых растворах дибромпирогаллолсульфоталеина и предложена методика определения малых содержаний висмута, основанная на адсорбции и восстановлении комплекса, образующегося на поверхности модифицированного угольно-пастового электрода, с последующим анодным окислением Vi^0 до Vi^{3+} . Золотой электрод, химически модифицированный углеродными нанотрубками с поверхностно-связанным бифенилдиметандиолом, предложен для определения висмута в природных и высокосолёных водах [2].

Инверсионно-вольтамперометрическое определение висмута (III) в питьевой воде предложено проводить с использованием ртутного пленочного углесталлового электрода на фоне смеси хлорида аммония и соляной кислоты [3]. Метод инверсионной вольтамперометрии на угольно-сурьмяном пастовом электроде с солянокислым фоновым электролитом применен для определения висмута в речной воде [4].

Авторы работы [5] предложили вольтамперометрический способ определения висмута (III) в хозяйственно-бытовых и сточных водах, заключающийся в выделении гидрида висмута из солянокислого раствора путем добавления борогидрида натрия с последующим его электроокислением на графитовом электроде.

В работе [6] описан ионселективный электрод, обратимый к этилендиаминтетраацетат-висмутат(III)-аниону и разработана методика потенциометрического определения висмута (III) в антиацидных лекарственных препаратах. Для определения $Bi(III)$ в фармацевтической смеси субсалицилата висмута предложена инверсионно-вольтамперометрическая методика с использованием ртутного пленочного электрода в фоновом электролите состава $0.2 M NaNO_3 + 0.2 M HNO_3$, при этом в сравнении с методом УФ-спектрофотометрии метод инверсионной вольтамперометрии оказался более предпочтительным [7].

Известно, что применение в вольтамперометрии смешанных минерально-органических электролитов с высокой сольватирующей способностью позволяет повысить точность и селективность определения металлокатионов в сложных по химическому составу объектах [8].

В данной работе изучено вольтамперометрическое поведение висмута (III) в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА) на ацетатно-перхлоратном фоне. Предложено использовать данные минерально-органические электролиты в качестве среды для определения содержания висмута в лекарственных препаратах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы исследуемых растворов висмута (III) регистрировали на полярографе универсальном ПУ-1 в режиме линейной развертки поляризующего напряжения, задавая скорости сканирования поляризующего напряжения от 0.1 до 1.0 В/с в области катодных потенциалов от -0.05 до -0.50 В.

Все исследования проводили в трехэлектродной термостатируемой ячейке, используя в качестве рабочего электрода ртутный капаящий электрод с периодом капания 14 с, а также стационарный ртутный пленочный электрод на серебряной подложке для оценки возможности его аналитического применения в изучаемых условиях.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.), который соединяли с испытуемым раствором с помощью электролитического мостика, заполненного раствором фона-электролита, и сосуда с насыщенным раствором хлорида калия.

Растворы в ячейке деаэрировали аргоном в течение 5 мин, после чего регистрировали

вольтамперограммы, поддерживая постоянную температуру $25 \pm 0.1^\circ C$. Рабочие растворы висмута (III) готовили растворением точной навески металлического висмута в 1 М хлорной кислоты при нагревании, а электролиты для регистрации вольтамперограмм – смешением в мерной колбе емкостью 25 мл соответствующих аликвот раствора металла, ДМСО, ДМФА и 1 М раствора ацетата натрия, доводя объем до метки дистиллированной водой. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию х.ч.

Функциональные параметры электровосстановления висмута (III) рассчитывали в соответствии с известными уравнениями для изучения вольтамперометрического поведения металлокатионов в растворах электролитов:

– уравнения катодного тока для случаев обратимого и необратимого электровосстановления деполяризатора [9, 10]:

$$I_{обр.} = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c A,$$

$$I_{необр.} = 3.01 \times 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c A,$$

– уравнения равновесного потенциала и тока обмена [11, 12]:

$$E_{равн.} (\alpha + \beta) = \alpha E_k + \beta E_a - 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a'}{a''} + 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_k}{i_a},$$

$$\lg i_0 = \alpha \lg i_a + \beta \lg i_k - (\alpha \lg a'' + \beta \lg a') - \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\alpha \beta}{2.3} \Delta E_{ак};$$

– уравнения для определения состава комплексных частиц, преобладающих в объеме раствора и разряжающихся на электроде [13]:

$$\Delta E_{равн.} / \Delta \lg c_L = -p_1 2.3 \frac{RT}{nF},$$

$$\Delta \lg i_0 / \Delta \lg c_L = p_2 - \beta p_1.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электровосстановление висмута (III) в водных растворах минеральных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) проходит в области потенциалов, близких к 0 В, что вносит погрешности в результаты измерений из-за возможного окисления материала рабочего электрода. В растворах солей органических кислот (уксусной, винной, лимонной) электровосстановление висмута (III) возможно в области потенциалов от -0.20 до -0.29 В (нас. к. э.).

Установлено, что устойчивый максимум катодного тока висмута (III) формируется в хлорнокислых водных растворах ацетата натрия, в связи с чем для дальнейших исследований в качестве фонового электролита выбрали ацетатно-перхлоратный раствор.

Вольтамперометрическое поведение ионов металлов в смешанных минерально-органических электролитах с высокой сольватирующей способностью зависит как от физико-химических свойств данных сред, так и от содержания в них органических растворителей. При этом одним из определяющих факторов является образование в растворе комплексов металлов, включающих в состав координационной сферы молекулы данных растворителей [14].

Найдено, что с увеличением концентрации как ДМСО, так и ДМФА в ацетатно-перхлоратном растворе висмута (III) происходит сдвиг потенциала его электровосстановления в область более отрицательных значений, что свидетельствует о протекании комплексообразования висмута (III) с ДМСО и ДМФА. В табл. 1 и 2 приведены вольтамперометрические характеристики висмута (III) в диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих

ацетатно-перхлоратных электролитах с различной концентрацией ДМСО и ДМФА.

Сравнение экспериментальных значений тока катодного пика висмута (III) с вычисленными по уравнению Делакэ [10] при $n = 3$ (число электронов, принимающих участие в электродной реакции) свидетельствует о протекании необратимого электровосстановления висмута (III) с участием трех электронов в ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих электролитах в широком диапазоне концентраций органических растворителей при различных скоростях сканирования потенциала.

В качестве примера на рис. 1 приведена катодная вольтамперограмма висмута (III) при $v = 0.2$ В/с в электролите, содержащем 6 моль/л ДМСО. Данная скорость сканирования потенциала является оптимальной для аналитических целей, так как при этом формируется наиболее четкий катодный пик тока висмута (III) без сглаживания максимума в приемлемом интервале времени его формирования.

Следует отметить, что увеличение содержания ДМСО в смешанном электролите по сравнению с увеличением содержания ДМФА приводит

Таблица 1. Вольтамперометрические характеристики Bi(III) в ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксидсодержащих электролитах ($c_{\text{Bi}} = 5 \times 10^{-4}$ М, 0.1 М NaAc, pH 2)

$c_{\text{ДМСО}}, \text{М}$	$v, \text{В/с}$	$-E_{\text{к}}, \text{В}$	$-E_{\text{а}}, \text{В}$	$i_{\text{к}} \times 10^3_{(\text{эксп.})}, \text{А/см}^2$	$i_{\text{а}} \times 10^3_{(\text{эксп.})}, \text{А/см}^2$	$i_{\text{к}} \times 10^3_{(\text{расч.})}, \text{А/см}^2$
2.0	0.1	0.21	0.11	1.47	0.82	1.45
	0.2	0.21	0.12	1.66	1.13	1.64
	0.5	0.22	0.13	2.37	1.27	2.35
	1.0	0.23	0.14	3.22	1.43	3.18
3.0	0.1	0.22	0.12	1.79	1.04	1.76
	0.2	0.23	0.13	2.35	1.19	2.31
	0.5	0.23	0.14	2.97	1.41	2.98
	1.0	0.24	0.15	3.39	1.52	3.32
4.0	0.1	0.23	0.13	1.83	1.15	1.77
	0.2	0.23	0.14	2.89	1.39	2.86
	0.5	0.24	0.15	3.32	1.51	3.18
	1.0	0.25	0.16	4.08	1.69	3.97
5.0	0.1	0.23	0.14	2.54	1.10	2.53
	0.2	0.24	0.15	3.02	1.49	3.08
	0.5	0.24	0.15	3.61	1.66	3.58
	1.0	0.25	0.16	4.37	1.82	4.41
6.0	0.1	0.24	0.15	2.81	1.12	2.79
	0.2	0.24	0.16	3.37	1.54	3.41
	0.5	0.25	0.16	4.07	1.85	4.12
	1.0	0.26	0.17	4.96	2.22	4.88

Таблица 2. Вольтамперометрические характеристики Bi(III) в ацетатно-перхлоратных диметилформамидсодержащих электролитах ($c_{\text{Bi}} = 5 \times 10^{-4}$ М, 0.1 М NaAc, pH 2)

$c_{\text{ДМФА}}, \text{М}$	$v, \text{В/с}$	$-E_{\text{к}}, \text{В}$	$-E_{\text{а}}, \text{В}$	$i_{\text{к}} \times 10^3_{(\text{эксп.})}, \text{А/см}^2$	$i_{\text{а}} \times 10^3_{(\text{эксп.})}, \text{А/см}^2$	$i_{\text{к}} \times 10^3_{(\text{расч.})}, \text{А/см}^2$
2.0	0.1	0.20	0.10	1.37	0.34	1.41
	0.2	0.21	0.11	1.55	0.59	1.54
	0.5	0.21	0.11	2.16	0.87	2.17
	1.0	0.22	0.12	2.92	1.23	2.94
3.0	0.1	0.21	0.11	1.49	0.55	1.46
	0.2	0.22	0.12	2.03	0.64	2.01
	0.5	0.22	0.13	2.74	1.01	2.71
	1.0	0.23	0.13	3.02	1.12	3.04
4.0	0.1	0.22	0.13	1.82	0.62	1.79
	0.2	0.22	0.13	2.37	0.83	2.40
	0.5	0.23	0.14	2.89	1.12	2.83
	1.0	0.23	0.14	3.31	1.49	3.29
5.0	0.1	0.22	0.12	2.14	1.02	2.11
	0.2	0.23	0.13	2.76	1.29	2.78
	0.5	0.23	0.13	3.01	1.46	2.98
	1.0	0.24	0.14	3.72	1.72	3.75
6.0	0.1	0.23	0.13	2.57	1.04	2.58
	0.2	0.24	0.14	3.04	1.34	2.98
	0.5	0.24	0.14	3.56	1.45	3.53
	1.0	0.25	0.15	3.98	2.02	3.97

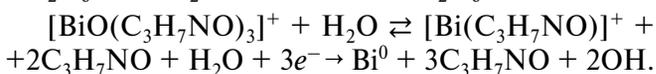
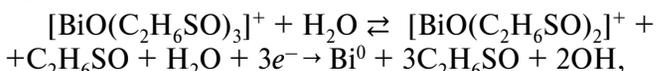
к большему сдвигу катодного потенциала висмута (III) в область более отрицательных значений, при этом изменение максимальных значений плотности катодного тока деполяризатора в обоих случаях практически одинаково. Увеличение концентрации ДМСО и ДМФА в растворе ведет также к росту значений токов пиков висмута (III), причем в случае ДМСО этот рост более выражен.

Для оценки состава комплексных частиц висмута (III), преобладающих в растворе (с количеством координированных молекул растворителя p_1) и разряжающихся на электроде (с количеством координированных молекул растворителя p_2) рассчитали значения равновесных потенциалов $E_{\text{равн.}}$ и токов обмена i_0 висмута в смешанных минерально-органических электролитах с различными концентрациями ДМСО/ДМФА. В табл. 3 приведены результаты расчетов.

Из данных табл. 3 следует, что в объеме раствора преобладают комплексные частицы висмута (III), включающие в состав координационной сферы центрального иона металла три молекулы растворителя, а электрохимически активная форма содержит в координационной сфере две

молекулы растворителя в случае ДМСО и одну молекулу растворителя в случае ДМФА.

На основании полученных экспериментальных и расчетных данных, учитывая, что висмут (III) присутствует в водных перхлоратных растворах в виде оксокациона висмутила BiO^+ [15], уравнения электрохимических реакций с участием висмута (III) в изучаемых водно-органических растворах можно представить в следующем виде:



Из приведенных уравнений следует, что формирование электроаналитического сигнала висмута (III) в ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксидсодержащих растворах определяется восстановлением на электроде диметилсульфоксидного комплекса висмута состава $\text{Bi} : \text{ДМСО} = 1 : 2$, образующегося в результате предшествующей диссоциации комплекса $\text{Bi} : \text{ДМСО} = 1 : 3$, а в случае диметилформамидсодержащих сред – восстановлением на электроде комплекса состава $\text{Bi} : \text{ДМФА} = 1 : 1$,

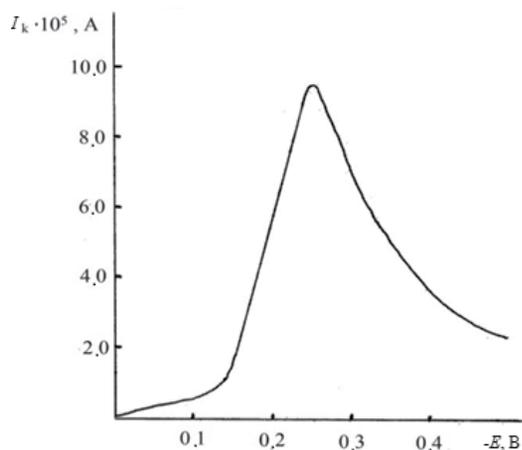


Рис. 1. Катодная вольтамперограмма висмута (III) в ацетатно-перхлоратном диметилсульфоксидсодержащем электролите. $c_{\text{Bi}} = 5 \times 10^{-4}$ М, $c_{\text{ДМСО}} = 6.0$ М, 0.1 М NaAc, pH 2, $v = 0.2$ В/с.

образующегося в результате предшествовавшей диссоциации комплекса $\text{Bi} : \text{ДМФА} = 1 : 3$.

Изучение зависимости величины тока катодного пика висмута (III) от его содержания в анализируемом растворе показало, что линейный характер данной зависимости соблюдается в диапазоне концентраций депполяризатора $4 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$ М, при этом в случае диметилсульфоксидсодержащих растворов линейная зависимость сохраняется в более широкой концентрационной области ДМСО

Таблица 3. Результаты расчетов электрохимических характеристик висмута (III) для определения числа координированных молекул ДМСО/ДМФА в ацетатно-перхлоратном электролите ($c_{\text{Bi}} = 5 \times 10^{-4}$ М, 0.1 М NaAc, $v = 0.2$ В/с)

$c_{\text{ДМСО}} (\text{ДМФА}), \text{ М}$	$-E_{\text{равн.}}, \text{ В}$	$i_0 \times 10^5, \text{ А/см}^2$	p_1	p_2
Диметилсульфоксид				
2	0.16	4.74	2.86	1.77
3	0.17	5.11	2.79	1.78
4	0.18	5.86	2.94	1.74
5	0.19	6.73	2.68	1.72
6	0.20	7.16	3.11	1.75
			Среднее: 2.88	Среднее: 1.75
Диметилформамид				
2	0.15	2.72	2.89	0.95
3	0.16	3.12	2.92	0.98
4	0.17	3.60	3.01	1.18
5	0.18	4.18	2.95	1.13
6	0.19	4.73	3.11	1.12
			Среднее: 2.98	Среднее: 1.07

и может быть описана уравнением: $y = (6.82 \pm \pm 0.02)x$, где y – плотность максимального катодного тока висмута (III) (А/см^2), x – концентрации висмута (III) в растворе (моль/л).

Влияние мешающих (сопутствующих) ионов на вольтамперометрическое поведение висмута (III) в выбранных условиях изучали путем сравнения формы вольг-амперной кривой, значений катодных токов и потенциалов Bi(III) в присутствии этих ионов с заданной концентрацией и в их отсутствие.

Неискаженную форму вольтамперограммы, воспроизводимые значения потенциалов максимума катодного тока и его значений в присутствии различных содержаний исследуемых ионов считали признаком отсутствия мешающего влияния.

Выбор элементов для изучения мешающего влияния соответствующих ионов на вольтамперометрическое поведение висмута (III) определялся их возможным присутствием в разнообразных висмутсодержащих материалах и продуктах: нейзильберах, полупроводниковых сплавах и пленках, термоэлектрических материалах, лекарственных препаратах и т.п.

Найдено, что на вольтамперометрическое поведение висмута (III) в ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих электролитах не влияют 100-кратные избытки Mg(II) , Al(III) , Ga(III) , Ge(IV) , In(III) ,

As(V), Se(IV), Te(IV), 20-кратные избытки Sn(II), Pb(II), 5-кратные избытки Sb(III) и ряда других ионов.

Известно, что соединения висмута широко применяют в медицинской практике для лечения язвенной болезни желудка (например, препараты “Де-Нол”, “Викалин” и др. на основе субстанции висмута-калия-дицитрата $C_{12}H_{10}BiK_3O_{14}$) [16]. Для определения содержания висмута в таких препаратах применяют, в частности, ионометрию [6], спектрофотометрию и инверсионную вольтамперометрию [7], рентгенофлуоресцентный анализ [17], однако соответствующие методики достаточно трудоемки и требуют применения специальных приемов пробоподготовки.

В предлагаемом варианте вольтамперометрического определения содержания висмута в лекарственном препарате “Де-Нол” пробу препарата растворяют в азотной кислоте с последующим добавлением хлорной кислоты, соответствующего минерально-органического электролита и регистрируют вольтамперограмму полученного раствора без предварительных операций отделения, экстракции и концентрирования.

Методика определения сводится к следующему: навеску тонко измельченного препарата массой от 500 до 1 000 мг помещают в коническую колбу емк. 50 мл, добавляют 5 мл конц. HNO_3 , кипятят смесь до полного растворения навески и упаривают до минимального объема. Раствор охлаждают, добавляют 5 мл 5 М хлорной кислоты, количественно переносят в мерную колбу емк. 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Аликвоту раствора 2.5 мл помещают в мерную колбу емк. 25 мл, прибавляют 2.5 мл 1 М раствора ацетата натрия, 12 мл ДМСО, тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора помещают в электрохимическую ячейку, деаэрируют аргоном в течение 5 мин. и регистрируют вольтамперограмму, измеряя ток катодного пика висмута (III) при скорости сканирования потенциала 0.2 В/с в области от -0.05 В до -0.50 В.

Содержание висмута рассчитывают по градуировочному графику, построенному в координатах ток-концентрация висмута на фоне ацетатно-перхлоратного диметилсульфоксидсодержащего электролита при соотношении компонентов, соответствующем анализируемому раствору. Относительное стандартное отклонение s_r при определении содержания висмута по предложенной методике в препарате “Де-Нол” составило 0.1%. Итог эксперимента приведен в табл. 4.

* * *

Изучено вольтамперометрическое поведение висмута (III) в ацетатно-перхлоратных диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих электролитах, установлены зависимости потенциалов электровосстановления и токов висмута (III) от состава смешанного электролита. Показано, что в данных условиях возможно образование электрохимически активных комплексов висмутила BiO^+ , включающих в состав координационной сферы различное количество молекул диметилсульфоксида и диметилформамида. Найдены области линейной зависимости токов пиков висмута (III) от его концентрации в растворе. Предложена методика вольтамперометрического определения содержания висмута в лекарственном препарате “Де-Нол” с применением диметилсульфоксидсодержащих ацетатно-перхлоратных фоновых сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo H., Li Y., Xiao P., He N. Determination of trace amount of bismuth (III) by adsorptive anodic stripping voltammetry at carbon paste electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 534. № 1. P. 143.
2. Profumo A., Fagnoni M., Merli D., Quartarone E., Protti S., Dondi D., Albini A. Multiwalled carbon nanotube chemically modified gold electrode for inorganic As speciation and Bi(III) determination // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 12. P. 4194.
3. Каменев А.И., Катенауре Р., Ищенко А.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение меди и висмута на ртутно-пленочном

Таблица 4. Результаты вольтамперометрического определения висмута в препарате “Де-Нол”

c_{Bi} , мг/г (инструкция к препарату)	Найдено c_{Bi} , мг/г ($n = 5$)	\bar{x} , мг/г	$D \times 10^{-2}$, мг ² /г ²	$S \times 10^{-1}$, мг/г	$\pm \Delta$, мг/г ($P = 0.95$)
107.6	107.8, 107.3, 106.7, 107.4, 107.5	107.3	0.13	0.36	0.18

- углеситалловом электроде // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 4. С. 255.
4. *Ashrafi A.M., Vytr̃as K.* Determination of trace bismuth (III) by stripping voltammetry at antimony-coated carbon paste electrode // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. № 1. P. 68.
 5. *Щербакова Л.В., Темерев С.В., Свердлова Е.С.* Безопасный вольтамперометрический способ определения висмута. Патент РФ № 2693515. Заявка № 2018128540 от 02.08.2018, опублик. 03.07.2019.
 6. *Харитонов С.В., Козырева Ю.М., Зарембо В.И.* Определение висмута в комбинированных лекарственных формах с помощью ионоселективного электрода // *Хим.-фарм. журн.* 2008. Т. 42. № 10. С. 54.
 7. *Vizer A.A., Ivanovskaya E.A., Ligostaev A.V.* The comparison of methods for the quantification of the pharmaceutical substance bismuth subsalicylate by UV-spectrophotometry and stripping voltammetry // *J. Siberian Med. Sci.* 2021. № 1. P. 73.
 8. *Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Трубачев А.В.* Метод системной селективности как способ избирательного формирования электроаналитических сигналов ионов металлов в минерально-органических средах // *Химическая физика и мезоскопия.* 2020. Т. 22. № 3. С. 341.
 9. *Randles G.E.* A cathode-ray polarography. Part II. The current-voltage curves // *Trans. Faraday Soc.* 1948. V. 44. № 5. P. 327.
 10. *Delahay P.* Theory of irreversible waves in oscillographic polarography // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 5. P. 1190.
 11. *Стромберг А.Г.* Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. Замедленный разряд-ионизация // *Журн. физ. химии.* 1955. Т. 29. № 3. С. 409.
 12. *Стромберг А.Г.* Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. Приведенный ток обмена и уравнение катодно-анодной волны // *Журн. физ. химии.* 1955. Т. 29. № 12. С. 2152.
 13. *Ватаман И.И., Чикрызова Е.Г.* Применение метода осциллографической полярографии в изучении комплексов, разряжающихся необратимо на электроде / *Исследования по химии координационных соединений и физ.-хим. методам анализа* / Под ред. А.В. Аблова. Кишинев: РИО АН МолдССР, 1969. С. 120.
 14. *Трубачев А.В.* Вольтамперометрия р-, d- и f-элементов в минерально-органических фоновых электролитах // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 12. С. 1264.
 15. *Бусев А.И.* Аналитическая химия висмута. М.: АН СССР, 1953. 382 с.
 16. *Юхин Ю.М., Найдено Е.С., Карпова Е.М., Фруммин Л.Е., Савельева К.Р., Хлябич Г.Н., Шестаков В.Н.* Противозвонный препарат на основе субстанции висмута (III) калия дицитрата // *Бутлеровские сообщения.* 2014. Т. 38. № 4. С. 87.
 17. *Моногарова О.В., Поликарпова П.Д.* Рентгенофлуоресцентное определение висмута в лекарственных препаратах “Де-Нол” и “Викалин” // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2015. Т. 56. № 2. С. 70.

УДК 616.98:578.825

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИТЕЛ К ВИРУСУ КОРИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 2-ПРОПАРГИЛТИО-6-НИТРО-7-ГИДРОКСИ-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛО-4,7-ДИГИДРО[5,1-С]-1,2,4-ТРИАЗИНОМ

© 2024 г. М. В. Медведева^{а, *}, А. В. Мазур^а, Т. С. Свалова^{а, **}, И. А. Балин^а, В. Л. Русинов^{а, б},
А. И. Матерн^а, А. Н. Козицина^а

^а Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^б Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук
ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: medv-margarita@yandex.ru

** e-mail: t.s.svalova@urfu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Предложен способ вольтамперометрического определения антител к вирусу кори с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазином. Синтезированное оригинальное соединение, иммобилизованное на поверхности карбоксилированных углеродных нанотрубок с использованием тиолиновой реакции обеспечивало образование аналитического сигнала и одновременно служило в качестве кросс-линкера для иммобилизации биорецептора – антигена вируса кори. Выбраны рабочие условия определения антител к вирусу кори (режим регистрации сигнала, время инкубации, температура, рН проведения измерений, концентрация иммобилизуемого антигена). Получена линейная градуировочная зависимость $I^*(\%) = -(1.5 \pm 0.7) \lg c(\text{МЕ/мл}) + (29 \pm 2)$ ($R^2 = 0.9653$) в диапазоне концентраций антител к вирусу кори 0.1–5.0 МЕ/мл. Рассчитанный по 3σ -критерию предел обнаружения 0.17 МЕ/мл позволяет использовать предложенный способ для экспресс-анализа биологических жидкостей.

Ключевые слова: вольтамперометрия, азолазин, электрохимическое определение, антитела вируса кори, иммуноанализ.

DOI: 10.31857/S0044450224010056, **EDN:** lewmtw

Возбудитель кори относится к числу наиболее контагиозных РНК-вирусов, а также остается одной из основных причин детской заболеваемости и смертности во всем мире [1]. Инфекция быстро распространяется воздушно-капельным путем и вызывает тяжелые осложнения со стороны центральной нервной системы, органов дыхания и желудочно-кишечного тракта. Помимо этого, большая часть смертей от кори связана с вторичными инфекциями, возникающими в результате вызванного корью подавления иммунных реакций. Для предотвращения распространения кори необходимо определять быстро не только антигены, но и антитела, по наличию и уровню которых

можно выявить бессимптомное течение болезни и эффективность вакцинации [2].

В стационарных медицинских лабораториях антитела к вирусу кори определяют методом иммуноферментного анализа со спектрофотометрическим детектированием. Положительными считаются пробы с содержанием антител выше 0.18 МЕ/мл, 0.18–0.12 МЕ/мл – сомнительный результат, рекомендуется повторить тест, до 0.12 МЕ/мл – отрицательный [3].

Несмотря на актуальность проблемы, описаны лишь единичные подходы к созданию биосенсоров для внелабораторной экспресс-диагностики кори [4, 5]. Так, авторами работы [4] предложен импедиметрический иммуносенсор для

определения антител к вирусу кори, рецепторный слой которого структурирован посредством модификации поверхности рабочего электрода 4-(2-аминоэтил)бензолдиазонием и иммобилизации биорецептора с использованием глутарового альдегида.

Линейный диапазон определяемых концентраций составил 3×10^{-5} – 0.3 МЕ/мл, предел обнаружения (ПО) – 9.6×10^{-6} МЕ/мл. Ранее нами разработан способ определения антител к вирусу кори на модифицированном аминобензойной кислотой углеродсодержащем электроде с последующей иммобилизацией антигена вируса кори по реакции с глутаровым альдегидом [5]. Предложенный сенсор позволяет определять антитела в диапазоне концентраций 10 – $1\ 000$ нг/мл.

В конструкциях электрохимических биосенсорных систем в качестве распознающего агента, как и в традиционных методах, используют биорецепторы, применение которых сопряжено с такими трудностями, как высокая стоимость, ограниченный срок хранения реагентов и необходимость соблюдения физиологических условий как на стадии анализа, так и при иммобилизации рецептора на сенсорной поверхности.

Применение малых органических молекул в конструкциях портативных электрохимических устройств в качестве полифункциональных материалов – электроактивных меток, кросс-линкеров и элементов молекулярного распознавания – сегодня особенно перспективно, поскольку позволяет расширить аналитические и операционные возможности таких систем.

Как правило, иммобилизация биорецептора обеспечивается за счет взаимодействия карбоксильных, amino- и/или сульфгидрильных функциональных групп с предварительно функционализированной поверхностью рабочего электрода. Наиболее распространенной способом иммобилизации биомолекул является карбодимидная сшивка.

Так, в работе [6] авторы показали эффективность применения данной реакции при разработке импедиметрического сенсора для определения вируса денге. Планарный электрод, изготовленный методом трафаретной печати, модифицировали антителами, после чего инкубировали в суспензии аналита. Разработанный сенсор успешно апробирован на белке вируса денге с ПО 0.3 нг/мл и линейным диапазоном определяемых концентраций 1 – 200 нг/мл, что превосходит многие аналоги [7, 8].

Другим подходом к иммобилизации биорецептора на поверхности электрода является применение реакции клик-химии. В частности, ранее мы показали [9, 10] возможность применения реакции катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения для иммобилизации антител *E. coli* и *S. aureus* на предварительно функционализированную электропроводящим полимером поверхность стеклоуглеродного электрода.

Такой подход реализован в импедиметрическом и вольтамперометрическом сенсорах для определения соответствующих бактерий. Иммуносенсоры имеют хорошие аналитические характеристики (ПО 7.2 КОЕ/мл и 15.9 КОЕ/мл соответственно, линейный диапазон 10^2 – 10^6 КОЕ/мл), просты в изготовлении, стабильны при хранении и превосходят по аналитическим характеристикам разработанные ранее аналоги.

Не менее актуальной задачей является структурирование поверхности биосенсора, например за счет избирательного взаимодействия линкера с биорецептором. В работе [11] показано влияние способа иммобилизации рецепторного слоя на аналитические характеристики иммуносенсора путем сравнения иммобилизации антител на золотых наночастицах, модифицированных L-аспаргином, и на золотом рабочем электроде с нанесенными золотыми наночастицами, активированными карбодиимидами. В случае с иммобилизацией на наночастицах, модифицированных L-аспарагином, сенсор показал больший линейный диапазон, что предположительно обусловлено большей доступностью вариабельных участков антител по сравнению со стандартным методом карбодиимидной сшивки.

Особенно перспективным является использование в качестве кросс-линкеров органических молекул, способных к избирательному взаимодействию с определенными участками биорецептора. Так, соединения класса азолоазинов, к которым относится зарегистрированное лекарственное средство “Триазарин”, демонстрируют высокую активность в отношении широкого круга РНК-вирусов, таких как возбудители гриппа, коксаки, клещевого энцефалита и др., обусловленную мультитаргетным взаимодействием, в том числе с вирусным белком гематоглютинином [12, 13].

В ходе ранее проведенных исследований с применением комплексного подхода и комбинированных методов анализа нами предложены вероятные механизмы электрохимических

превращений нитроазолоазинов с образованием интермедиатов радикальной природы и показана их взаимосвязь с биологической активностью ряда оригинальных противовирусных соединений азолоазинового и азолопиримидинового рядов [14, 15].

С учетом выраженных электрохимических свойств, доказанной биологической активности и эффективности в отношении ряда РНК-вирусов соединения класса триазолотриазининов могут являться перспективными функциональными материалами в конструкциях электрохимических сенсорных устройств и тест-систем. Наибольший интерес для использования в электрохимических сенсорах представляют производные азолоазинов, содержащие в своей структуре электрохимическую метку (в данном случае нитрогруппу) и функциональную группу для иммобилизации молекулы на поверхность рабочего электрода — ацетиленовый фрагмент.

В нашей работе предложен вольтамперометрический способ определения антител к вирусу кори с использованием оригинального соединения азолоазинового ряда — 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазина (Аза1) (схема 1), обеспечивающего возникновение аналитического сигнала и одновременно являющегося кросс-линкером для иммобилизации биорецепторного слоя.

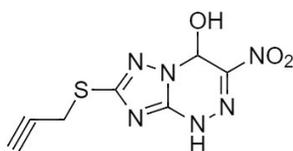


Схема 1. Структурная формула 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. 1-Этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (ЭДК) ($\geq 97\%$), N-гидроксисукцинимид (НГС) ($\geq 97\%$), аминоэтантол (99%), диметилсульфоксид (ДМСО) (99.5%), азобисизобутиронитрил (АИБН) (99%), карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) ($\geq 98\%$), хлорид калия ($\geq 99\%$), гексацианоферрат калия(II) и гексацианоферрат калия (III) ($\geq 99\%$) приобретали у фирмы Sigma-Aldrich (США). Использовали следующие коммерческие реактивы: фосфорную кислоту (85%) (Prayon, Бельгия), борную кислоту (99.9%)

(“Реахим”, Россия), ледяную уксусную кислоту (99.8%) (завод ПКС, Россия), коревой антиген NovO/96 в концентрации 2,33 мг/мл (“Вектор”, Россия) и антитела к кори (“Вектор”, Россия).

Все растворы готовили с использованием деионизованной воды, произведенной на деионизаторе Barnstead Pacific ТП (Thermo Scientific, США). Буферный раствор Бриттона–Робинсона (ББР) готовили смешиванием 0.04 М борной кислоты, 0.04 М фосфорной кислоты и 0.04 М уксусной кислоты для получения необходимого значения рН [16]. 2-Пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазин (Аза1) синтезировали по методике [14].

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 204 (Metrohm-Autolab, Нидерланды). В работе применяли трехэлектродную ячейку, включающую рабочий электрод — стеклоуглеродный электрод (СУЭ) ($d = 2$ мм) (Metrohm, Швейцария), электрод сравнения — хлоридсеребряный (Ag/AgCl, KCl 3 М) и противозлектрод — стеклоуглеродный стержень.

Для полировки поверхности стеклоуглеродного электрода применяли набор kit 6.2802.010 (Metrohm, Швейцария), включающий оксид алюминия с дисперсностью частиц 0.3 мкм и тканевую подложку. Перед каждым электрохимическим измерением в течение 10 мин. растворы продували аргоном (чистота 99.9%).

Модифицирование углеродных нанотрубок 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазинином. Синтезированное производное азолоазина иммобилизовали по реакции карбодимодной сшивки с аминоэтантолом с последующей тиолиновой реакцией (рис. 1).

Карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки ($c = 1$ мг/мл) диспергировали в 1 мл ББР (рН 5.0) в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Далее карбоксильные группы активировали добавлением НГС и ЭДК в молярном соотношении 1:4 (0.1 М : 0.4 М) и перемешиванием смеси в течение 30 мин. После этого в реакционную смесь добавляли 0.1 М аминоэтантол.

Реакцию проводили при перемешивании в течение двух часов. На последней стадии добавляли 0.1 М раствор Аза1 в ДМСО и 1×10^{-3} М раствор радикального инициатора АИБН. Реакцию проводили в течение двух часов при 60°C. Во избежание агрегации УНТ-пробирку с реакционной

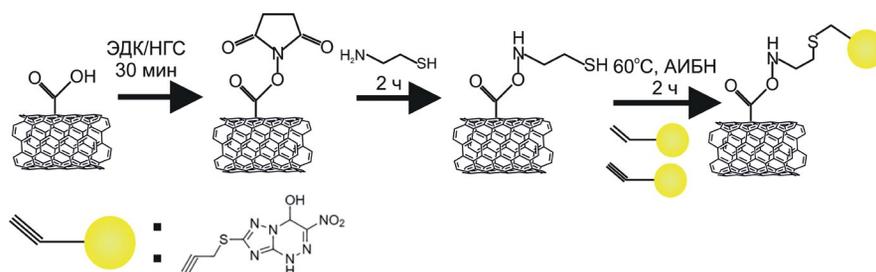


Рис. 1. Схема получения модифицированных производными азолазинов углеродных нанотрубок.

массой помещали ультразвуковую ванну. Непрореагировавшие компоненты удаляли путем центрифугирования и многократной промывки ББР (рН 5.0).

ИК-спектроскопия. Исследования проводили после каждого этапа модификации углеродных наноматериалов в диапазоне волновых чисел от 4 000 до 400 см⁻¹. Полученные нанокомпозитные материалы измельчали в ступке и смешивали с KBr для формирования таблетки под прессом. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовали программное обеспечение Opus.

В ИК-спектрах, зарегистрированных для УНТ-Аза1, присутствуют характерные полосы поглощения в области 1 290–1 280 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям нитрогруппы, что свидетельствует об успешной модификации поверхности нанотрубок.

Вольтамперометрическое определение антител вируса кори с использованием УНТ-Аза1. Предлагаемый алгоритм вольтамперометрического определения антител к вирусу кори включает ряд последовательных стадий (рис. 2). На первом этапе на поверхность стеклоуглеродного рабочего электрода наносили модифицированные Аза1 наноматериалы и высушивали при комнатной температуре. После этого рабочий электрод в течение 20 мин. инкубировали в суспензии антигена. Полученный таким образом модифицированный электрод далее инкубировали в анализируемой суспензии, после чего регистрировали вольтамперометрический отклик – ток пика электровосстановления иммобилизованного на электроде Аза1, величина которого обратно пропорциональна содержанию анализатора (антител

к вирусу кори) в пробе. Аналитическим сигналом служила разность токов пика до и после инкубирования I^* :

$$I^* = \frac{I^0 - I}{I^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где I^0 – ток пика электровосстановления Аза1, зарегистрированный на электроде до инкубации в анализируемой пробе; I – ток пика электровосстановления Аза1, зарегистрированный на модифицированном электроде после инкубации в анализируемой пробе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика модифицированного стеклоуглеродного электрода, оптимизация условий анализа. Электрохимическое поведение ряда производных азолазинов, и, в частности, 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазина (Аза1), подробно изучено нами ранее [17]. Электрохимическая активность данных соединений обусловлена электровосстановлением нитрогруппы в диапазоне от –0.4 до –0.6 В. Электрохимическое восстановление протекает с участием трех электронов и трех протонов с образованием соответствующего димера. Выраженный электрохимический отклик линеен в широком диапазоне концентраций и потому может быть использован в качестве аналитического сигнала при разработке электрохимических способов анализа и сенсоров на их основе табл. 1.

В выбранных условиях величина тока пика восстановления при переходе от ЛВА к ДИВ

Таблица 1. Данные для исследования

Параметр	Начальный потенциал	Конечный потенциал	Шаг потенциала	Амплитуда модуляции	Частота
Значение	0 В	–1 В	–0.005 В	0.1 В	20 Гц

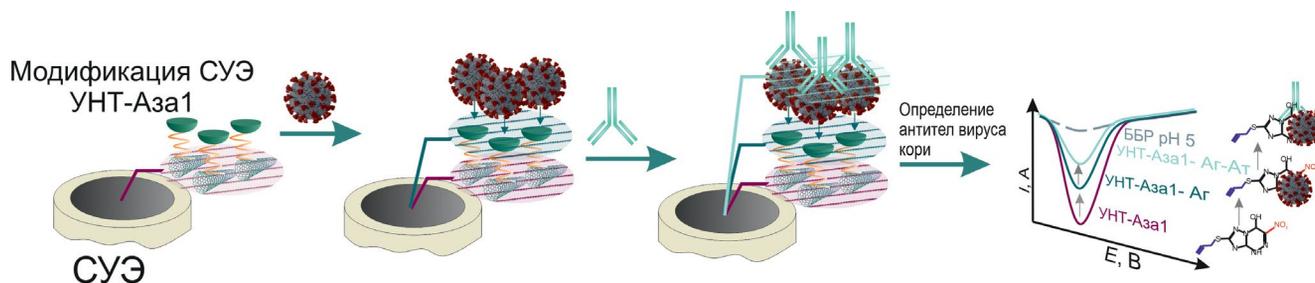


Рис. 2. Предлагаемый алгоритм вольтамперометрического определения антител к вирусу кори.

увеличивается в 1.15 раза, при переходе от ЛВА к КВВ – в 3.3 раза. Для дальнейшей регистрации электрохимического отклика Аза1 выбрали режим КВВ (рис. 3).

В рамках нашего исследования получили гибридный наноразмерный модификатор состава – многостенные углеродные нанотрубки-Аза1 для последующей иммобилизации на его поверхности антигена вируса кори. На КВВ, зарегистрированных с использованием модифицированного полученным гибридным наноматериалом СУЭ (рис. 4), присутствует выраженный катодный пик в области потенциалов электровосстановления нитрогруппы, что указывает на эффективность проведенной иммобилизации.

Поверхность модифицированных электродов характеризовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис. 5). Критерий Семерано, рассчитанный из логарифмической зависимости величины тока, зарегистрированного в системе ферри/ферроцианид-ионов, от скорости наложения потенциала ($tg\alpha = \lg I / \lg v$) для СУЭ, СУЭ-УНТ, СУЭ-УНТ-Аза1 составил

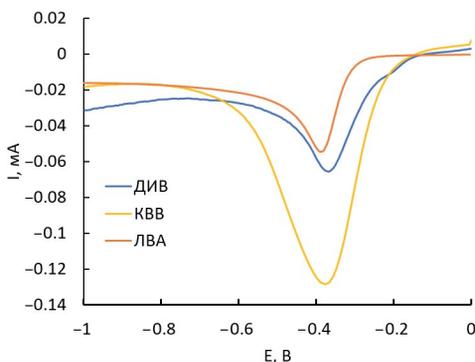


Рис. 3. Вольтамперограммы, зарегистрированные в различных режимах регистрации сигнала (линейная, квадратно-волновая, дифференциально-импульсная вольтамперометрия) на стеклоуглеродном электроде в присутствии 1 мМ Аза1 в водно-органическом растворе буферный раствор Бриттона–Робинсона–диметилсульфоксид (9:1), pH 5.

соответственно 0.47, 0.49, 0.47, что свидетельствует о диффузионной природе тока [12].

Линейная зависимость тока пика от квадратного корня из скорости изменения потенциала (рис. 5б) типична для электрохимических процессов с диффузионным контролем переноса электрона [18], поэтому эффективную площадь поверхности модифицированного СУЭ оценивали с использованием $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в качестве окислительно-восстановительного индикатора и уравнение Рендлса–Шевчика для процессов, контролируемых диффузией [19]:

$$I_p = \frac{1}{\pi^{1/2}} \chi_p n^2 F^2 A c D^{1/2} (RT)^{-1/2} v^{1/2}, \quad (2)$$

где I_p – ток пика окисления, А; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; v – скорость сканирования потенциала, В/с; n – число электронов; F – константа Фарадея 96485 Кл/моль; A – эффективная площадь поверхности электрода, см²; c – концентрация, мМ; D – коэффициент диффузии, см²/с с учетом того, что для 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ в 0.1 М КCl $n = 1$ и $D = 7.6 \times 10^{-6}$ см²/с при $T = 298$ К.

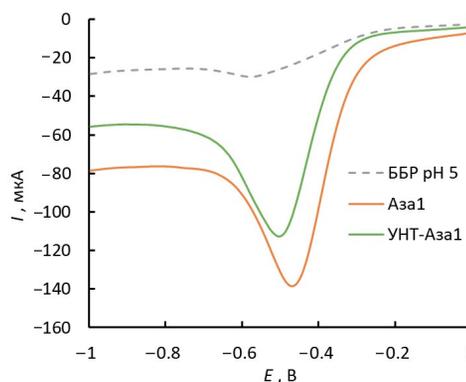


Рис. 4. Квадратно-волновые вольтамперограммы, зарегистрированные на стеклоуглеродном электроде после модификации электрода УНТ-Аза1, фоновый электролит – буферный раствор Бриттона–Робинсона, pH 5.

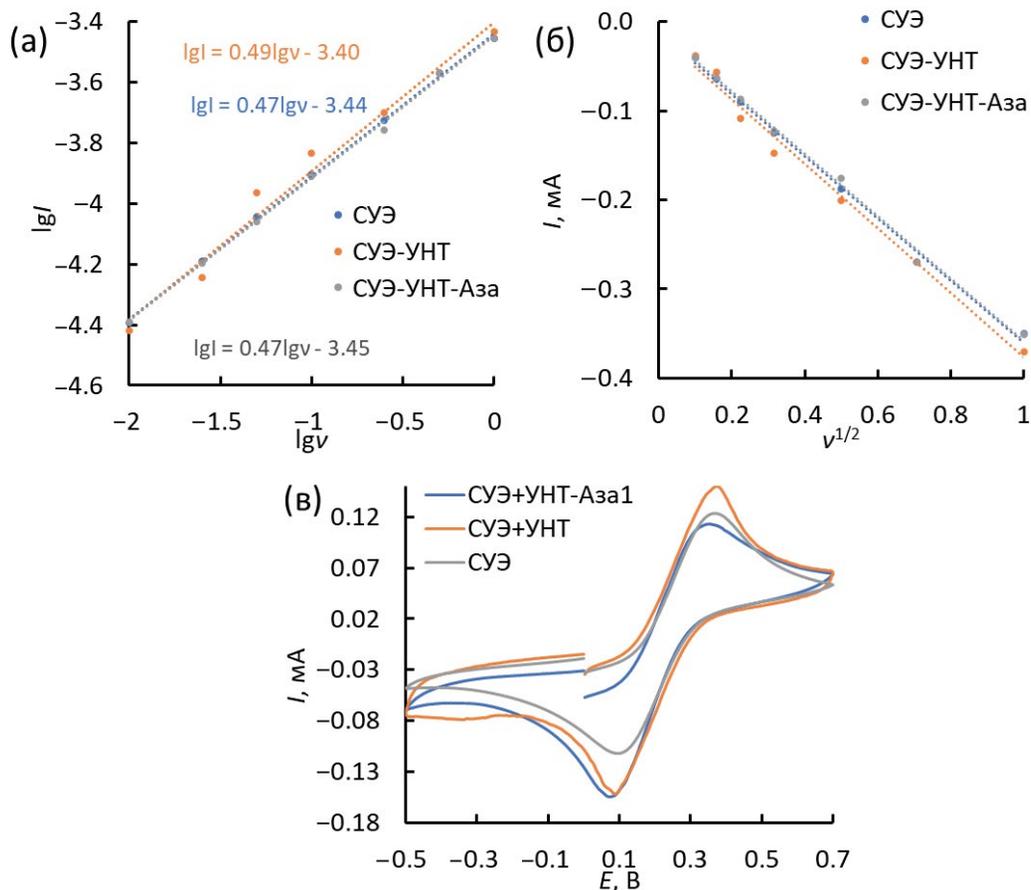


Рис. 5. Зависимости $lg(I) = f(lgv)$ (а), $I = f(v^{1/2})$ (б), циклические вольтамперограммы (в), зарегистрированные на стеклоуглеродном электроде, модифицированном УНТ и УНТ-Аза1, в растворе 10 мМ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, 0.1М KCl.

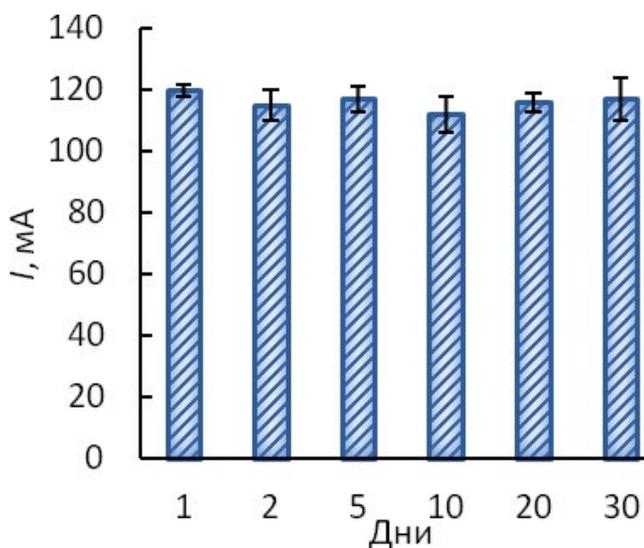


Рис. 6. Диаграммы стабильности стеклоуглеродного электрода, модифицированного УНТ-Аза1 в течение 30 дней. Квадратно-волновой режим, фоновый электролит – буферный раствор Бриттона–Робинсона, pH 5.

Модифицирование СУЭ УНТ приводит к увеличению эффективной площади электрода на 16.5% (5.33 и 6.39 mm^2), что обусловлено высокой удельной поверхностью наноматериала. После иммобилизации Аза1 эффективная площадь поверхности уменьшилась на 25% (5.11 mm^2), что свидетельствует о частичном блокировании поверхности электрода азолазином.

Полученные модифицированные наноматериалы характеризуются стабильностью в течение 30 дней с изменением величины электрохимического отклика в период хранения не более чем на 10% (рис. 6).

На рис. 7 приведены КВВ, зарегистрированные до и после инкубации модифицированного электрода в модельной суспензии антигена и антител вируса кори. Закономерное снижение токов катодных пиков указывает на эффективную иммобилизацию биорецептора, которая, вероятно, обусловлена формированием супрамолекулярного комплекса между иммобилизованным на

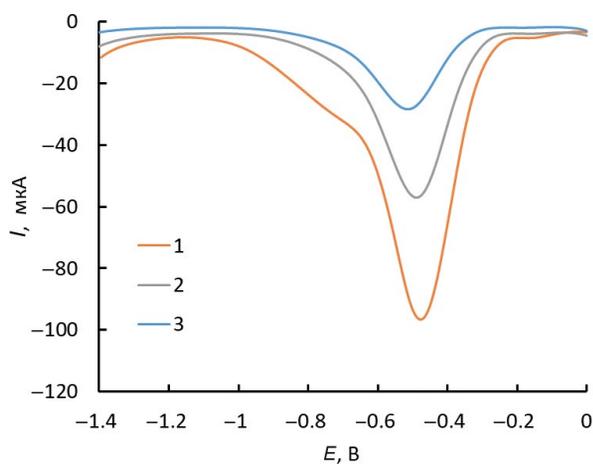


Рис. 7. Квадратно-волновые вольтамперограммы, зарегистрированные на СУЭ-УНТ-Аза1 до (1) и после инкубации в модельной суспензии антигена (10^{-3} г/л) (2); антигена и антител к вирусу кори (5 МЕ/мл) (3), фоновый электролит буферный раствор Бриттона–Робинсона, рН 5.

электроде азолазином и поверхностным белком антигена вируса кори гемагглютинином [17].

При выборе рабочих условий варьировали время инкубации модифицированного электрода в суспензии, температуру и рН рабочего раствора. Эффективность оценивали по степени связывания 0.1 мг/л антигена вируса кори.

Установили, что насыщение поверхности происходит при 15-минутном выдерживании модифицированного электрода в суспензии; при увеличении продолжительности контакта значительных изменений сигнала не наблюдали (рис. 8а), поэтому это время выбрали для дальнейших исследований. Варьирование температуры и рН среды показало, что наиболее эффективно реакция протекает при 36°C и рН 5 (рис. 8б, в).

При выборе концентрации антигена (рис. 8г) установили, что I^* линейно зависит от концентрации в диапазоне 1×10^{-7} – 5×10^{-4} г/л, после чего происходит значительное увеличение степени

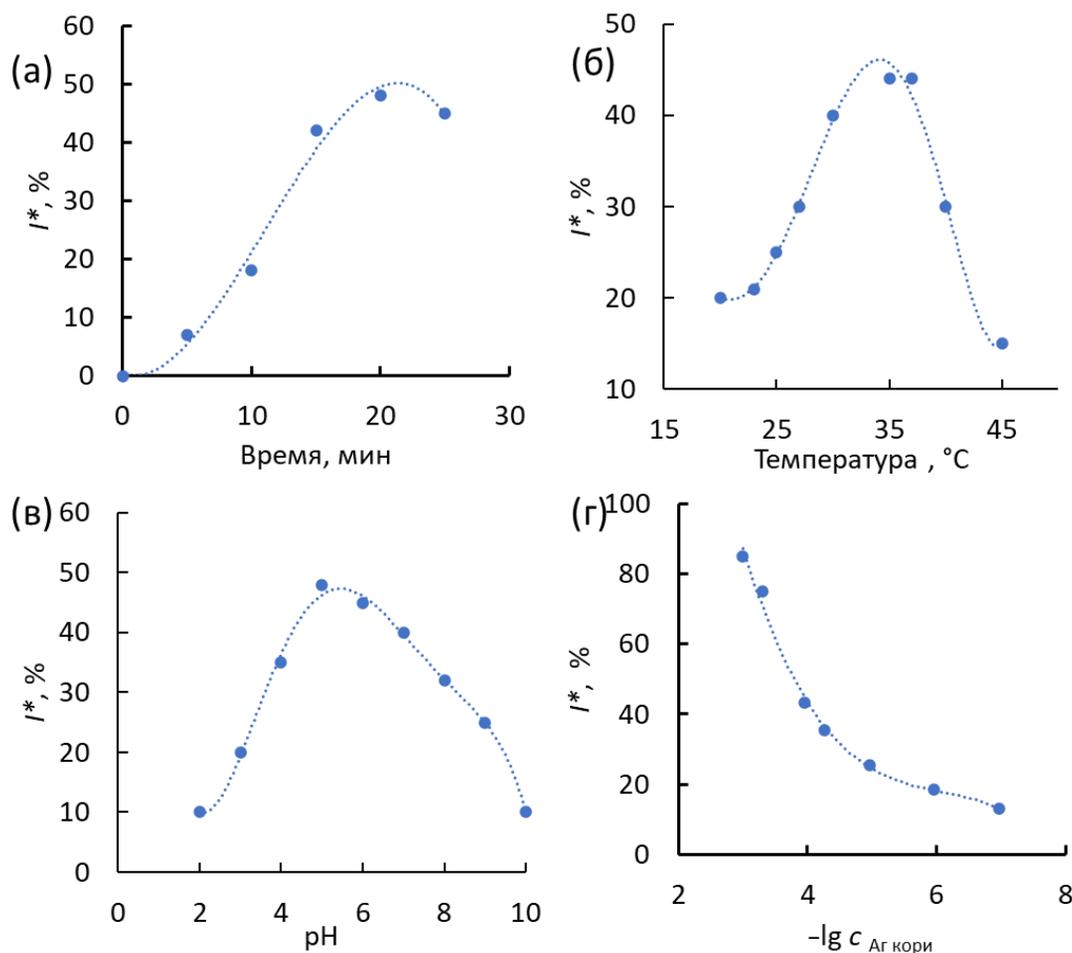


Рис. 8. Выбор рабочих условий: времени инкубации СУЭ-УНТ-Аза1 в суспензии $\text{Ag}_{\text{кори}}$ (а), температуры (б), рН буферного раствора (в), концентрации $\text{Ag}_{\text{кори}}$ (г).

блокирования поверхности. Для дальнейших исследований выбрали концентрацию 5×10^{-4} г/л.

Вольтамперометрическое определение антител вируса кори в модельных суспензиях. В выбранных условиях получили градуировочные зависимости $I^* = f(-\lg c_{\text{АТ}} \text{ кори})$ с использованием модифицированного УНТ-Аза1 электрода и тока пика электровосстановления нитрогруппы в качестве аналитического сигнала, а также модифицированного УНТ электрода с капельно нанесенным рецепторным слоем и детектированием аналитического сигнала по величине тока пика внешнего (диффузионно свободного) окислительно-восстановительно-го индикатора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В первом случае градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций антител к вирусу кори 0.1–5.0 МЕ/мл ($I^* (\%) = (17.4 \pm 0.7) \lg c (\text{МЕ/мл}) + (29 \pm 2)$, $R^2 = 0.9653$, $n = 5$, $P = 0.95$), ПО = 0.17 МЕ/мл. Во втором случае линейный диапазон составляет 1.0–5.0 МЕ/мл, ($I^* (\%) = (50 \pm 4) \lg c (\text{МЕ/мл}) + (16 \pm 7)$, $R^2 = 0.951$, $n = 5$, $P = 0.95$), ПО = 0.30 МЕ/мл.

* * *

Таким образом, предложенный способ вольтамперометрического определения антител к вирусу кори с использованием оригинального производного азола позволяет расширить диапазон определяемых концентраций и снизить предел обнаружения по отношению к безметочному иммуносенсору с внешним редокс-индикатором.

Аналитические характеристики предложенного способа не уступают возможностям иммуноферментного анализа и позволяют определять антитела к вирусу кори в клинически значимом диапазоне 0.15–5.0 МЕ/мл.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00142-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffin D.E., Lin W.-H., Pan C.-H. Measles virus, immune control, and persistence // *FEMS Microbiol Rev.* 2012. V. 36. № 3. P. 649.
2. Ratnam S., Gadag V., West R., Burris J., Oates E., Stead F., Boulianne N. Comparison of commercial enzyme immunoassay kits with plaque reduction neutralization test for detection of measles virus antibody // *J. Clin. Microbiol.* 1995. V. 33. № 4. P. 811.
3. Костинов М. П., Филатов Н. Н., Журавлев П. И., Гладкова Л. С., Полицук В. Б., Шмитько А. Д., Пахомов Д. В., Хромова Е. А., Васильева Г. В., Тихонова И. А., Рыжов А. А., Благовидов Д. А., Костинова А. М. Возрастные особенности иммунитета к вирусу кори у работников крупного промышленного комплекса мегаполиса // *Инфекция и иммунитет.* 2020. Т. 10. № 1. С. 129.
4. Mashazi P., Tetyana P., Vilakazi S., Nyokong T. Electrochemical impedimetric immunosensor for the detection of measles-specific IgG antibodies after measles infections // *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 49. P. 32.
5. Свалова Т.С., Мальшева Н.Н., Бубекова А.К., Сайгушкина А.А., Медведева М.В., Козицина А.Н. Влияние способа иммобилизации рецепторного слоя на аналитические характеристики безметочного электрохимического иммуносенсора для определения антител к вирусу кори // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 2. С. 162.
6. Nawaz M.H., Hayat A., Catanante G., Latif U., Marty J.L. Development of a portable and disposable NS1 based electrochemical immunosensor for early diagnosis of dengue virus // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1026. P. 1.
7. Parkash O., Yean C., Shueb R. Screen printed carbon electrode based electrochemical immunosensor for the detection of dengue NS1 antigen // *Diagnostics.* 2014. V. 4. P. 165.
8. Dias A.C.M.S., Gomes-Filho S.L.R., Silva M.M.S., Dutra R.F. A sensor tip based on carbon nanotube-ink printed electrode for the dengue virus NS1 protein // *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 44. P. 216.
9. Svalova T.S., Medvedeva M.V., Kozitsina A.N. A “Clickable” electrodeposited polymer films based on 3-ethynylthiophene for the covalent immobilization of proteins. Application to a label-free electrochemical immunosensor for *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* determination // *Electroanalysis.* 2021. V. 33. P. 2469.
10. Svalova T.S., Medvedeva M.V., Saigushkina A.A., Kozitsin I.V., Malysheva N.N., Zhdanovskikh V.O., Okhokhonin A.V., Kozitsina A.N. A label-free impedimetric immunosensor based on covalent immobilization of anti-*E. Coli* antibody via a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction // *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. V. 412. P. 5077.
11. Raghav R., Srivastava S. Immobilization strategy for enhancing sensitivity of immunosensors: L-Asparagine–AuNPs as a promising alternative of EDC–NHS activated citrate–AuNPs for antibody immobilization // *Biosens. Bioelectron.* 2016. V. 78 P. 396.
12. Charushin V.N., Rusinov V.L., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Kovtun O.P., Spasov A.A. Development of drugs with direct antiviral action based on azaheterocyclic systems // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2022. V. 92. № 4. P. 505.
13. Сапожникова И.М., Уломский Е.Н., Русинов В.Л., Чупахин О.Н., Степанов А.В., Саватеева-Любимова Т.Н., Сивак К.В. 3-Цианоазоло[5,1-с][1,2,4]-триазины: синтез и противовирусная активность // *Химия гетероцикл. соед.* 2021. Т. 57. № 4. С. 467. (Sapozhnikova I.M., Ulomsky E.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Stepanov A.V., Savateeva-Lyubimova T.N., Sivak K.V. 3-Cyanoazolo[5,1-c][1,2,4] triazines: synthesis and antiviral

- activity // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. V. 57. № 4. P. 467.)
14. *Ивойлова А.В., Михальченко Л.В., Цмокалюк А.Н., Козицина А.Н., Иванова А.В., Русинов В.Л.* Окислительно-восстановительные превращения нового противовирусного препарата Триазавирин®: электрохимическое исследование и ЭПР-спектроскопия* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 6. С. 1099. (*Ivoilova A.V., Mikhal'chenko L.V., Tsmokalyuk A.N., Kozitsina A.N., Ivanova A.V., Rusinov V.L.* Redox conversions of new antiviral drug Triazavirin®: electrochemical study and ESR spectroscopy* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 6. P. 1099.)
15. *Ivoilova A., Mikhalchenko L.V., Tsmokalyuk A., Leonova M., Lalov A., Mozharovskaia P., Kozitsina A.N., Ivanova A.V., Rusinov V.L.* Redox Conversions of 5-Methyl-6-nitro-7-oxo-4,7-dihydro-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidinide L-Arginine Monohydrate as a Promising Antiviral Drug // *Molecules*. 2021. V.26. № 16. P. 5087.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
17. *Дрокин Р.А., Фесенко Е.А., Можаровская П.Н., Медведева М.В., Свалова Т.С., Козицина А.Н., Есаулкова Ю.Л., Волобуева А.С., Зарубаев В.В., Русинов В.Л.* 4-Гидрокси-3-нитро-1,4-дигидротриазоло[5,1-с][1,2,4]-триазины: синтез, противовирусная активность и электрохимические характеристики // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 11. С. 2460. (*Drokin R.A., Fesenko E.A., Mozharovskaia P.N., Medvedeva M.V., Svalova T.S., Kozitsina A.N., Esaulkova Y.L., Volobueva A.S., Zarubaev V.V., Rusinov V.L.* 4-Hydroxy-3-nitro-1,4-dihydrotriazolo[5,1-c][1,2,4]-triazines: Synthesis, antiviral activity, and electrochemical characteristics // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 11. P. 2460.)
18. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.П.* Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. 592 с.
19. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 2001. 864 p.

УДК 553.98

ОЦЕНКА ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ БИОПАТИТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЛОКАЛЬНОГО МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА (РАННИЙ ЖЕЛЕЗНЫЙ ВЕК, САРГАТСКАЯ КУЛЬТУРА)

© 2024 г. Д. В. Киселева^{a, *}, М. В. Червяковская^a, В. С. Червяковский^a, Т. Г. Окунева^a, Н. Г. Солошенко^a, В. А. Булатов^a, М. А. Грачев^b, М. К. Карапетян^c, С. В. Шарапова^{d, e}, Е. С. Шагалов^{a, f}

^a Институт геологии и геохимии Уральского отделения Российской академии наук
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^b Омский государственный педагогический университет
набережная Тухачевского, 14, Омск, 644099 Россия

^c Научно-исследовательский институт и музей антропологии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
ул. Моховая, 11, Москва, 125009 Россия

^d Институт истории и археологии Уральского отделения Российской академии наук
ул. Софьи Ковалевской, 16, Екатеринбург, 620108 Россия

^e Уральский гуманитарный институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ул. Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия

^f Уральский государственный горный университет

ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620014 Россия

* e-mail: Kiseleva@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Изотопный состав стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ скелетных тканей (зубов и костей) позволяет получать информацию о миграциях и происхождении человека и животных. На примере образца зуба человека из погребения в кургане (ранний железный век, Омская обл.) с использованием методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерной абляцией и электронно-зондового микроанализа оценена пригодность его различных структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего изотопного анализа стронция. Проведено микроэлементное картирование фрагмента зуба. Показано отсутствие значимых диагенетических изменений эмали зуба, для которой методом МС-ИСП с многоколлекторным приемником ионов после хроматографического выделения проведено определение изотопного состава стронция. Это первое изотопное исследование материалов из археологических раскопок курганов саргатской культуры. Кроме того, показана перспективность предлагаемого подхода для реконструкции тафономических условий среды захоронения, что может внести вклад в выявление и изучение условий, способствовавших сохранению целостности скелетных тканей и археологической информации.

Ключевые слова: эмаль, дентин, стронций, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, диагенез, лазерная абляция, МС-ИСП, тафономия.

DOI: 10.31857/S0044450224010064, **EDN:** lerwug

Несколько десятилетий естественнонаучные методы исследований (в частности, геохимические) находят широкое применение в археологии и археометрии для изучения элементного и изотопного состава материальных предметов культурного наследия — археологических костных и зубных тканей человека и животных, древних орудий труда и предметов из металла, камня, керамики, источников природного сырья для их изготовления. В результате значительно расширилась источниковая основа изучения поселений, погребальных комплексов и отдельных

объектов материальной культуры, получены новые данные о природной среде, климате и хозяйстве древнего человека, проведены реконструкции “биографии” отдельных предметов и комплексов [1–11].

Изотопный состав стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ скелетных тканей (зубов и костей) позволяет получать информацию о миграциях и происхождении человека и животных [12–15]. Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, характерное для конкретного региона проживания, не фракционирует при поступлении из подстилающих пород через почву и пищевую цепочку (растительность – травоядное животное – человек/хищник) в костные (зубные) ткани человека и животных, при этом Sr замещает Ca в кристаллической решетке карбонат-гидроксилапатита – основного минерального компонента скелетных тканей [12, 14].

Высокая вариативность отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в различных геологических породах в зависимости от их типа, минералогического состава и возраста позволяет дискриминировать отдельные (микро) регионы с уникальными изотопно-геохимическими характеристиками. При выветривании подстилающих пород происходит выделение стронция из минералов с его последующим просачиванием через почву с поровыми водами и поступление в экосистему (биодоступный стронций).

Таким образом, для индивидов, употреблявших местную пищу и воду, изотопные отношения стронция в костях и зубах отражают особенности региона, где они проживали во время роста зубной эмали и костей. Поскольку эмаль начинает формироваться внутриутробно и практически не подвергается перестройке после минерализации, изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в ней характеризуют место проживания индивида в детстве (при условии, что употреблялись в пищу местные продукты), а кость и дентин постоянно обновляются (ремоделируются) и встраивают стронций, характеризуя место проживания в течение последних нескольких десятилетий (опять же при условии потребления местной пищи) [16].

Однако археологические скелетные ткани зачастую “загрязнены” примесными элементами, в том числе стронцием, которые с поровыми водами проникают из окружающей среды и могут изменить исходное изотопное отношение в минерале костной (зубной) ткани. Такой диагенетический (вторичный) стронций может встраиваться в биоапатит несколькими путями, наиболее распространенный из которых – заполнение

пор вторичными минералами и/или сорбция в микротрещинах или на поверхностях первичных кристаллов гидроксилапатита, поскольку скорость преобразования биоапатита часто напрямую зависит от пористости ткани [14].

Поскольку вещество дентина и костной ткани более пористое и имеет более мелкий размер кристаллов гидроксилапатита по сравнению с более плотной и минерализованной на 98–99% процентов эмалью, дентин и кость наиболее сильно подвержены диагенетическим изменениям, заключающимся в обогащении биоапатита примесными элементами.

Первичный химический и изотопный состав биоапатита скелетных тканей сохраняет ценную информацию о живом организме и окружающей его среде при жизни; однако при извлечении этой информации из археологических образцов необходимо учитывать диагенетические изменения.

Фактически, начиная со смерти индивида, биоапатит проходит через ряд тафономических и диагенетических процессов, ведущих к его физико-химическим изменениям на разных масштабных уровнях. В большинстве случаев диагенетические изменения могут влиять на корректность и воспроизводимость полученных данных или даже приводить к получению некондиционных результатов (зачастую это можно понять только после проведения длительного и дорогостоящего анализа). Следовательно, существует необходимость проведения предварительной оценки (скрининга, “разбраковки”) наличия и масштабов диагенетических изменений скелетных останков и их потенциальной пригодности к последующим археометрическим исследованиям.

При жизни костные и зубные ткани человека и животных содержат незначительные количества редкоземельных (РЗЭ), а также других редких и рассеянных элементов. Многие исследователи полагают, что захват примесных элементов происходит исключительно на ранних стадиях диагенетического процесса (на протяжении нескольких сотен тысяч лет) до перекристаллизации биогенного апатита, которая приводит к полной потере органической составляющей (в основном коллагена), закрытию межкристаллических пор и заполнению их вторичными минералами [17, 18].

Следовательно, содержание примесей в костной и зубной ткани может отражать некий геохимический сигнал – химические условия первичной осадочной или раннедиагенетической среды захоронения и может быть использовано

для реконструкций тафономических и палео-условий осадконакопления [19].

Помимо сложного строения самой костной и зубной ткани, гетерогенность диагенетических изменений по типам и степени выраженности на микро- и макроуровне подтверждается гистологическими и микроструктурными анализами. По этой причине аналитические методики с высоким пространственным разрешением представляют особый интерес в дополнение к объемным анализам, позволяя изучать вариабельность изотопного/элементного состава биоапатита внутри образца.

Исследованию влияния диагенетических процессов на костную/зубную ткань посвящены работы [20–23]; многие фокусируются на количественной оценке диагенетического изменения скелетных тканей с использованием микроструктурных и микроэлементных характеристик [24, 25]. К настоящему моменту одним из широко и успешно применяемых методов исследования локального элементного и изотопного состава биогенных фосфатных тканей является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП). Этот метод позволяет быстро получать данные о содержании широкого круга редкоземельных, редких и рассеянных элементов с высоким пространственным разрешением [17, 26–28].

Более того, с внедрением цифровой обработки больших массивов данных и применением графического программного обеспечения появились практически неограниченные возможности для визуализации (картирования) микрообъектов и их отдельных фрагментов на предмет содержания химических элементов (изотопов). Это является основой анализа локальных особенностей состава и структуры археологических скелетных тканей для изучения влияния деструкции органического вещества, вторичных преобразований при захоронении и фоссилизации, нарушения изотопных систем в целях выявления образцов (участков образцов) с проявлениями вторичной минерализации, изменением кристалличности и микропористости, непригодных для дальнейших исследований (например, изотопного состава стронция, неодима и др.).

Цель нашей работы — по результатам локального микроэлементного анализа археологического образца зуба человека методом ЛА-МС-ИСП оценить пригодность его структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего определения изотопного состава стронция, выявления

происхождения индивида. Необходимо отметить, что это первое изотопное исследование материалов из археологических раскопок курганов саргатской культуры, поэтому разработка методических подходов к археометрическому изучению представляется исключительно важной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. Для изотопного исследования использовали нижний левый второй моляр М2 человека (шифр ТАХ 705) из центрального захоронения кургана Новопокровка 16 (Горьковский район Омской области) саргатской культуры раннего железного века. Ареал распространения археологических памятников данной культуры охватывает лесостепную зону к востоку от Урала до Барабинской низменности.

Погребение ограблено в древности, насыпь кургана разрушена многолетней распашкой. Пол умершего морфологическими методами не устанавливается из-за фрагментарности скелета, однако 6 из 11 проанализированных размеров большой берцовой кости попадают в интервал, вероятно, женских значений. Погребенный, по всей видимости, умер в зрелом возрасте (*Maturus*) в интервале 35–50 лет. По совокупности археологических признаков курган датируется IV–III в. до н.э. [29].

Материалы и методики исследований. Фрагмент распиленного в продольном направлении зуба, примерно соответствующий его четверти, смонтировали в кольце диаметром около 20 мм и залили эпоксидной смолой (рис. 1а).

Полученную шашку шлифовали вручную с помощью шлифовальных микропорошков карбида кремния М10, М5 и М3 (размеры частиц 10, 5 и 3 мкм соответственно) на гладком твердом притире из стекла. Финишную полировку шашки проводили алмазными пастами с размерами частиц 1/0 и 0.5/0 мкм на бумажном (кожаном) притире и на специальном полировальном станке с коллоидными эмульсиями поли- и монокристаллического алмаза с размерами частиц, аналогичными размерам частиц в алмазных пастах.

Перед анализом поверхность образца зуба, смонтированного в шашку, обрабатывали 0.5 н HNO_3 (3 мас. %) для удаления загрязнений.

Основной состав (фосфор, кальций), содержание галогенов (фтор, хлор) и примесей (натрий, магний, кремний, железо, стронций) определяли после напыления углеродом

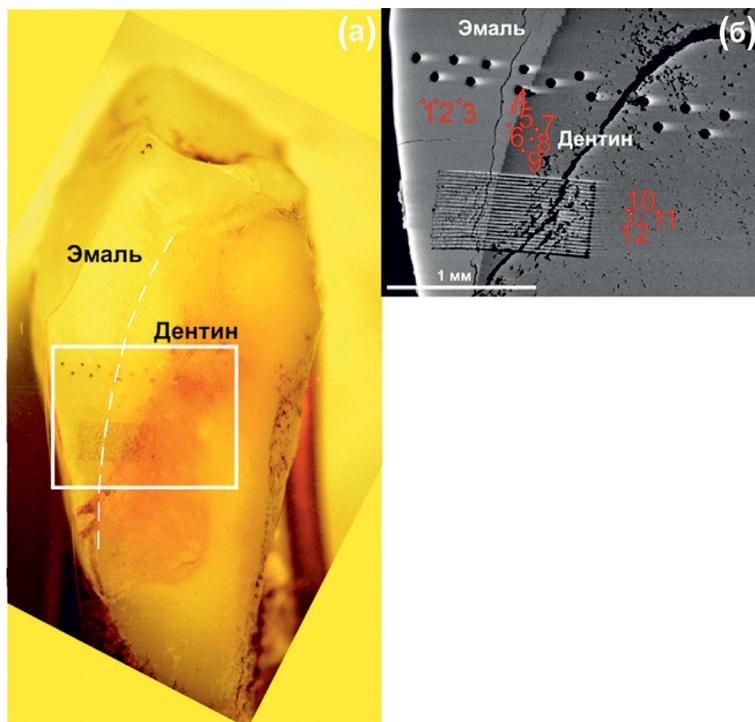


Рис. 1. Изображение среза фрагмента зуба TAx 705 на стереографическом микроскопе МБС-10 с цифровой фотокамерой Olympus в отраженном свете: а – увеличение 2×, б – BSE-изображение участка анализа зуба, электронно-зондовый микроанализатор CamecaSX-100. Отмеченные красным цветом точки соответствуют анализам в табл. 1.

на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX-100; изображение анализируемого участка в обратно рассеянных электронах (BSE) показано на рис. 1б.

Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный анализ проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 5 нА с использованием кристаллов-анализаторов TAP, LPC0, LPET, PET, LLIF, LIF. Время накопления импульсов в максимуме пика составило 10 с. Для уменьшения эффектов повреждения образца под действием электронов размер зонда увеличили до 15 мкм.

При проведении электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) в качестве градуировочных стандартных образцов использовали апатит (для определения содержания F, P, Ca), хлорапатит (Cl), фтор-флогопит (F), диопсид (Mg, Si), жадеит (Na), альбит (Na), SrSO_4 (Sr), Fe_2O_3 (Fe).

Пробоподготовку и определение микроэлементного и изотопного состава стронция проводили в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Все кислоты предварительно очищали дважды перегонкой при температуре ниже температуры кипения в перегонных установках (Savillex, США; Berghof, Германия). Деионизованную воду

с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см получали из установки Agium®pro (Sartorius, Германия).

В работе использовали лабораторную посуду, изготовленную из полимера (ПФА) (Savillex, США) или тефлона (ПТФЭ) (Nalgene, США). Для разложения образцов и сбора фракций очищенного стронция использовали круглодонные ПФА-виалы с завинчивающейся крышкой объемом 7 мл (Savillex, США). Для хроматографии использовали полипропиленовые хроматографические колонки (Triskem) с двумя 35-микрометровыми полиэтиленовыми заглушками-фритами. Для центрифугирования образцов применяли полипропиленовые микропробирки объемом 1.5 мл (Eppendorf, США).

Особенности локального микроэлементного состава эмали и дентина зуба определяли методом ЛА-МС-ИСП с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300S (PerkinElmer Instruments, США) с использованием устройства лазерного пробоотбора NWR 213 (ESI, США). Сигналы изотопов измеряли методом “взятия в вилку” с использованием стандартных синтетических стекол NIST SRM 610 и 612, погрешность единичного измерения сигнала РЗЭ в которых составляет 3–5% (1σ) в рамках данной измерительной сессии.

Каждый полученный спектр сохраняли на компьютере в директории результатов под своим оригинальным номером. Экспортированный файл с результатами анализа из масс-спектрометра NexION 300S с расширением “.ger” проходил дальнейшую обработку в программе GLITTER 4.4.4 для расчета микроэлементного состава и в программе IOLITE 4 (demo-version). Для расчетов в качестве внутреннего стандарта использовали содержание СаО (мас. %), которое предварительно определяли методом ЭЗМА.

Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра в рабочем диапазоне масс проводили настройку прибора с использованием раствора Smart Tune Solution (PerkinElmer), содержащего по 10 мкг/л Ва, Ве, Се, Со, In, Mg, Pb, Rh, U.

Автолинзу и расход пробоподающего газа оптимизировали на стандартном синтетическом стекле NIST SRM 610 в режиме лазерной абляции. Отношение ThO/Th составляло 0.019, расход пробоподающего газа Ar – 1.06 л/мин.

Процедура микроэлементного анализа подробно описана в работе [30]. При единичном определении микроэлементного состава размер кратера составлял 50 мкм. Участок зуба картировали в режиме растровой абляции при диаметре кратера 20 мкм, скорости сканирования 10 мкм/с, времени работы лазера 100 с. Размер участка для картирования составил 1 000×500 мкм (длина×ширина).

Для микроэлементного анализа и определения изотопного состава стронция эмаль механически отделяли от дентина при помощи высокоскоростного роторного инструмента Dremel. Предварительно проводили ультразвуковую очистку фрагментов эмали и дентина зуба от вмещающей породы, внешних загрязнений и вторичных минералов с использованием уксусной кислоты.

Просушенные фрагменты эмали и дентина зуба массой ~30 мг растворяли открытым способом в 3 мл 14 М HNO₃ с добавлением 1 мл 42 М H₂O₂ на плитке при 150°C в течение нескольких часов до полного растворения. Затем раствор выпаривали до сухого остатка на плитке при 120°C. После этого осадок растворяли в 0.5 мл 7 М HNO₃, помещали в микропробирки “Эппендорф”, центрифугировали при 6 000 об/мин. в течение 15 мин. в лабораторной центрифуге ЕВА 21 (Hettich, Германия) и проводили хроматографическое выделение стронция.

В качестве неподвижной фазы использовали хроматографическую смолу SR (Triskem, Франция), предварительно обработанную 5 мл 7 М HNO₃. Стронций выделяли по одностадийной схеме [31, 32]. Изотопный состав стронция определяли на магнито-секторном мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МК-МС-ИСП) Neptune Plus (Thermo Fischer, Германия).

Для коррекции масс-дискриминации использовали комбинацию бреккетинга (“взятия в вилку”) и нормализации по экспоненциальному закону $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ [33]. Для бреккетинга использовали изотопный стандарт карбоната стронция NIST SRM 987 на среднюю величину отклонения от референтного значения 0.710245 для каждых двух проб, взятых “в вилку” между измерениями NIST SRM 987.

Уровень контрольного опыта по стронцию составил 0.4 нг, что является пренебрежимо малой величиной для оказания значимого влияния на результаты изотопного анализа. Коррекцию контрольного опыта проводили с использованием 3%-ной (по объему) HNO₃. Для контроля измерений изотопного состава стронция изотопный стандарт NIST SRM 987 регулярно измеряли на протяжении длительного времени (в течение 2021–2022 гг.): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$, 2SD = 0.00012 (108 измерений в двух параллелях). Неопределенность в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (2σ) для NIST SRM-987 составила ±0.003%.

Микроэлементный, изотопный и электронно-зондовый анализ выполняли с использованием научного оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляются за счет гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-680).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение элементов по эмали и дентину зуба. В табл. 1 приведены результаты определения основных элементов в различных зонах зуба в пересчете на оксиды.

Карты распределения ряда микроэлементов по эмали и дентину зуба приведены на рис. 2. Отмечается тенденция к увеличению содержания микроэлементов при переходе от эмали к дентину через границу эмаль–дентин. В большей степени эта тенденция наблюдается для Al, Mn, Fe,

Таблица 1. Содержание элементов по данным электронно-зондового микроанализа в пересчете на оксиды (мас. %) в различных зонах исследованного зуба

Номер точки анализа	Зона зуба	CaO	Cl	F	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SrO	FeO	Сумма
1	Эмаль	51.59	0.29	0.04	0.65	0.33	40.47	0.04	Н/о*	93.41
2		51.51	0.27	0.1	0.66	0.35	40.21	0.05	Н/о	93.14
3		51.59	0.44	0.1	0.7	0.29	40.77	0.03	0.04	93.96
4		50.5	0.14	0.05	1.11	0.35	39.19	0.02	Н/о	91.86
5		50.91	0.2	0.01	1.02	0.37	39.64	н/о	0.15	92.68
6		49.02	0.1	0.11	1.07	0.45	38.83	0.12	н/о	89.69
7	Граничная зона эмаль– дентин	37.41	0.36	Н/о	0.64	0.25	26.9	0.17	Н/о	65.85
8		37.45	0.36	0.08	0.62	0.27	26.99	0.06	Н/о	66.33
9		37.3	0.35	0.19	0.57	0.29	27.06	0.04	0.02	65.82
10	Дентин	39.35	0.32	0.06	0.6	0.26	28.55	0.03	0.06	69.24
11		39.68	0.36	0.04	0.66	0.28	28.87	Н/о	Н/о	69.89
12		39.24	0.3	0.22	0.59	0.23	29.19	0.13	0.11	70.00

* Н/о – не определяли.

Sr, Ba, Ce, U. Для данных элементов концентрация в дентине соответственно в 56, 177, 4, 3, 22, 12, 28 раз выше, чем в эмали.

В табл. 2 приведены результаты определения микроэлементного состава в зонах эмали и дентина при профилировании в направлении от эмали к дентину, диаметр кратера 50 мкм. Для Ag, In, Sn, Sb, Te, Cs получены лишь единичные результаты определения. Содержания элементов Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th находятся на уровне предела обнаружения масс-спектрометра. Элементы Ge и Cd в выбранном участке не обнаружены. Для сопоставления приведены результаты анализа растворенных фрагментов эмали и дентина после очистки для проведения определения изотопного состава стронция.

Результаты по элементному картированию, микроэлементному анализу состава из кратера абляции и раствора удовлетворительно согласуются между собой, некоторые различия содержания элементов обусловлены повышенной чувствительностью при анализе раствора.

Из сопоставления элементных карт (см. рис. 2) видно, что повышенные концентрации практически всех элементов обнаружены в дентине с локальным обогащением в зонах трещиноватости, что указывает на поступление этих элементов с просачиванием поровых вод по трещинам более пористого дентина.

Присутствие марганца и железа может быть обусловлено образованием вторичных минеральных фаз – оксидов и гидроксидов железа (гетит, гематит) и марганца (пиролюзит) с течением времени после захоронения. Диффузия марганца, стронция, бария и урана из трещинного пространства ограничена дентин-эмалевой границей, в то время как железо, магний, свинец неравномерно распределены по промежуточной зоне эмаль–дентин.

Редкоземельные элементы лантан и церий могут входить в состав биоапата в виде примесей в результате изоморфных замещений в его структуре или адсорбированных на поверхности микрокристаллитов биоапата. Тренды миграции лантана и церия в направлении от трещин в дентине к эмали вдоль дентин-эмалевой границы с проникновением во внешние слои эмали свидетельствуют о длительных диффузионных процессах.

По данным МС-ИСП-анализа раствора эмали рассчитана отрицательная цериевая аномалия, свидетельствующая о наличии окислительных условий при накоплении РЗЭ в биоапате зуба. Кроме того, цериевые аномалии возникают на геохимических контрастах, связанных с переходом из щелочной в кислую среду.

Находящийся в осадках трехвалентный церий в щелочных водах окисляется до четырехвалентной формы и, растворяясь, обретает подвижность. Попадая в кислую среду органических

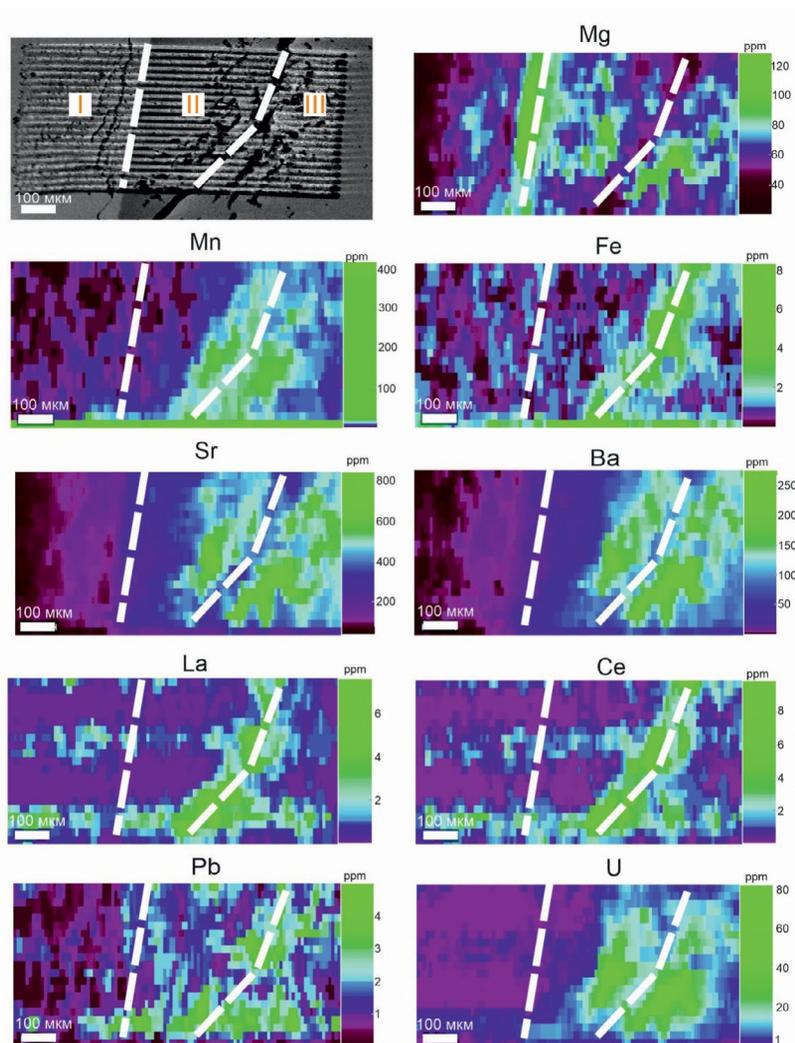


Рис. 2. Микроэлементное картирование участка зуба TAX 705 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. I – эмаль, II – границная зона эмаль–дентин, III – дентин.

остатков, он осаждается на биоапатите, что косвенно подтверждается повышенными содержаниями урана в дентине.

Уран также мобилен в щелочной среде и теряет подвижность в кислых условиях, которые в осадках создаются захороненными органическими остатками. В порах костной ткани при разложении органического вещества он может замещать Ca^{2+} в структуре апатита [34]. Данные по составу вмещающих пород из близлежащего района – могильника Исаковка I [35], которые представлены озерно-болотными отложениями, глинами и желто-бурыми карбонатными суглинками, не противоречат предполагаемым тафономическим условиям.

В целом эмаль зуба характеризуется хорошей сохранностью и отсутствием значимых содержаний диагенетических примесей, в том числе

стронция. Таким образом, приняли решение механически отделить эмаль и определить изотопный состав стронция.

Изотопный состав стронция. Для оценки мобильности древних популяций и идентификации неместных индивидов требуется сравнить полученные для них изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с так называемой локальной меткой биодоступного стронция, характерной для каждого конкретного местонахождения.

Для получения корректных выводов о происхождении объектов (место рождения человека или животного) сравнение следует проводить с образцами, содержащими биодоступный стронций, т.е. прошедший цикл не только гидрохимических преобразований и выветривания, но и биопурификацию в живых организмах (растениях, животных). Для этих целей используют целый ряд материалов – зубную эмаль ископаемых

Таблица 2. Содержание (мкг/г) микроэлементов в зубе ТАХ 705, определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией в эмали и дентине при диаметре кратера 50 мкм (анализ в точке), усредненные содержания по каждой зоне и содержания, определенные после растворения очищенных фрагментов эмали и дентина перед определением изотопного состава стронция

Элемент	Эмаль										Промежуточная зона между эмалью и дентином										Дентин						Контрольный опыт, мкг/л	ПО* ЛА-МС-ИСП
	1		2		3		4		5		6		7		1		2		3		4		5		Среднее	Раствор		
	Среднее	Раствор	Среднее	Раствор	Среднее	Раствор	Среднее	Раствор	Среднее	Раствор	Среднее	Раствор	Среднее	Раствор														
Li	2.11	<ПО	3.2	<ПО	3.71	<ПО	4.28	<ПО	4.59	4.17	3.62	2.6	2.79	3.19	3.22	3.07	4.46	5.55	4.83	4.75	5.17	4.95	5.0	<0.02	0.1-0.4			
Be	<ПО	<ПО	2.49	<ПО	2.49	<ПО	2.49	<ПО	2.49	<ПО	1.43	0.006	<ПО	0.27	<ПО	0.270	0.26	0.26	0.11	<ПО	<ПО	0.22	0.197	<0.002	<0.003	0.1-0.2		
B	5.9	5.1	3.5	2.8	5.4	13.9	19.1	7.95	7.823	7.823	2.8	2.8	26.0	24.8	26.2	25.6	21.3	21.0	20.9	23.5	23.2	14	<0.11	0.2-1.0				
Na	5.651	6.931	7.626	8.583	9.119	9.412	7.441	7.823	9.000	3.673	9.000	3.300	3.673	3.878	3.733	3.761	3.561	3.432	3.269	2.817	2.894	3.194	5.000	3	2-7			
Mg	2.198	2.436	2.543	2.557	2.643	3.279	3.090	2.678	3.300	1.560	3.300	1.1	1.560	1.349	1.301	1.403	1.352	1.269	1.233	1.168	1.220	1.248	1.900	1.4	2-10			
Al	<ПО	<ПО	1.65	<ПО	0.52	<ПО	0.404	0.858	11	<ПО	<ПО	11	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	86.5	59.9	44.7	1.94	47.2	48.1	17	1.2	0.1-0.4			
Si	<ПО	<ПО	488	465	344	<ПО	320	345	392	242	392	H/o**	69	260	211	180	645	446	358	232	336	403	46	H/o	50-250			
K	207	249	271	286	289	233	162	242	230	41	56	48.8	110	65	58	41	56	66.0	120	25	56	66.0	120	25	1-5			
Sc	<ПО	0.146	0.146	<ПО	0.146	0.19	<ПО	0.068	0.116	0.092	0.148	0.134	0.121	0.062	0.158	0.125	0.36	0.25	0.05-0.2									
Ti	<ПО	<ПО	0.96	<ПО	0.99	<ПО	<ПО	0.840	<0.05	<ПО	<ПО	<0.05	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	2.22	1.07	1.32	<ПО	2.31	1.73	0.9	0.14	0.3-0.6			
V	<ПО	0.180	0.298	0.239	1.2	0.663	1.592	2.95	1.74	1.74	9.59	7.39	7.49	6.24	6.65	7.47	12	<0.03	0.05-0.2									
Cr	<ПО	3.72	<ПО	3.72	<ПО	3.72	<ПО	3.72	<ПО	3.72	7.37	3.69	3.97	2.55	3.96	4.31	1.1	0.7	0.5-2									
Mn	<ПО	0.6	0.600	0.6	0.600	18	0.469	0.714	1.18	0.788	485.17	7.36	8.94	7.34	23.01	106	18	0.16	0.3-1									
Fe	<ПО	8.78	8.78	8.78	47	5.21	5.84	5.06	5.37	61	41	34	5.29	39	35.8	31	20	0.16	3-20									
Co	<ПО	1.2	<ПО	<ПО	<ПО	0.063	0.063	1.243	0.094	0.079	0.041	0.113	0.314	1.9	0.006	0.04-0.2												
Ni	<ПО	<ПО	0.890	0.600	<0.34	<ПО	0.380	0.500	0.593	<0.02	<0.02	0.220	0.440	0.423	0.361	4.54	4.54	1.49	1.73	1.24	1.77	2.154	40	0.08	0.1-0.3			
Cu	<ПО	5	<ПО	0.162	0.162	0.375	0.269	1.50	0.433	0.458	0.37	0.55	0.662	<0.02	0.13	0.1-0.7												
Zn	256	84	33	30	37	77	97	87.5	80	88	76	75	79.7	105	80	88	92	104	93.9	130	130	0.4	0.4	0.4	1-7			
Ga	<ПО	<ПО	1.26	1.49	1.29	1.11	1.21	1.26	1.8	0.90	1.03	0.980	1.06	1.06	0.97	1.06	1.06	0.97	1.05	1.01	1.00	1.02	2.5	<0.001	0.03-0.2			
As	4.1	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	4.10	4.10	0.2	0.52	<ПО	0.52	<ПО	<ПО	0.520	1.11	1.16	<ПО	0.95	<ПО	1.07	0.74	<0.023	0.5-3			
Rb	<ПО	0.179	0.122	0.204	0.5	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.195	0.148	<ПО	<ПО	0.085	0.143	0.06	0.011	0.05-0.2									
Sr	155	170	207	185	147	163	208	176	160	325	387	371	361	445	411	442	447	447	442	447	475	444	600	0.02	0.2-1			
Y	<ПО	0.7	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.075	0.058	0.032	0.067	0.058	0.04	0.002	0.02-0.2												
Zr	<ПО	0.1	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.492	0.101	0.144	0.119	0.449	0.261	0.15	0.003	0.05-0.5												
Nb	<ПО	0.009	<ПО	0.009	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.044	0.044	<ПО	0.082	<ПО	<ПО	0.063	0.017	0.001	0.02-0.2										
Mo	<ПО	0.175	0.13	0.34	0.46	0.71	0.503	2.04	1.16	1.45	1.16	1.45	1.13	1.26	1.41	0.9	0.0028	0.001	0.1-0.5									
Ba	5.85	7.01	5.73	6.18	5.93	12.0	17.3	8.56	14	33.8	61.5	60.8	52.0	214	170	180	188	199	190	188	199	180	180	0.07	0.07	0.1-0.5		
La	<ПО	<ПО	0.0099	0.03	<ПО	<ПО	<ПО	0.020	1.5	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.040	0.0334	<ПО	0.040	0.0334	0.0354	<ПО	0.202	0.032	0.08	0.0002	0.02-0.04			
Ce	<ПО	0.0035	<ПО	<ПО	1.1	<ПО	0.06	0.073	0.0519	0.0441	0.073	0.0519	0.0441	0.0065	0.0337	0.042	0.03	0.0025	0.01-0.04									
Pb	<ПО	0.066	0.6	<ПО	0.6	<ПО	0.051	0.049	0.050	0.334	0.334	0.066	0.083	0.079	0.107	0.134	<0.01	<0.015	0.01-0.1									
U	<ПО	<ПО	<ПО	0.046	<ПО	0.0377	0.084	0.056	0.24	<ПО	0.24	<ПО	0.192	0.401	0.297	2.04	2.04	0.658	0.861	1.765	2.404	1.55	6	0.01	0.01-0.05			

* ПО — предел обнаружения.

** H/o — не определяли.

Таблица 3. Изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в эмали и дентине зуба человека и образцах биодоступного стронция

Шифр	Вид	Описание	Координаты	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE, abs
ТАХ № 705	Человек	Эмаль, нижний левый М2	55.698853° с.ш.	0.709328	0.000006
		Дентин, нижний левый М2	74.086708° в.д.	0.709925	0.000011
Водная вытяжка		Материковый суглинок, Горьковский район	55.745534° с.ш. 74.420139° в.д.	0.709957	0.000007
13/33-1	Медведь бурый <i>Ursus arctos</i>	Эмаль, зуб	55.440000° с.ш.	0.709714	0.000007
13/33-2		Верхняя челюсть	73.570000° в.д.	0.709931	0.000008

и современных животных, речную воду, почву, растительность, раковины моллюсков.

В табл. 3 приведено найденное изотопное отношение стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в эмали и дентине исследованного зуба в сопоставлении с фоновыми отношениями биодоступного стронция по ранее полученным нами данным из расположенных поблизости местонахождений: водная вытяжка из материкового суглинка (Горьковский район, Омская область) [35, 36], а также эмаль и фрагмент верхней челюсти бурого медведя из культурного слоя древнего поселения (средний голоцен, Горьковский район, Омская область) [5].

Из табл. 3 видно, что изотопное отношение стронция в эмали зуба человека значительно отличается от таковых в дентине и фоновых образцах биодоступного стронция, из чего можно сделать вывод о происхождении человека из местности, отличающейся по изотопно-геохимической характеристике от места погребения.

* * *

Таким образом, продемонстрирован потенциал метода ЛА-МС-ИСП для экспресс-анализа особенностей распределения микроэлементов с высоким пространственным разрешением. На примере археологического зуба человека оценена пригодность его различных структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего определения изотопного состава стронция в целях выявления происхождения индивида.

Показано отсутствие значимых диагенетических изменений эмали зуба; для эмали и дентина определен изотопный состав стронция. Показана перспективность предлагаемого подхода для реконструкции тафономических условий среды захоронения, что может внести вклад в выявление и изучение условий, способствующих

сохранению целостности скелетных тканей и археологической информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-18-00593. Археологические раскопки проводились в рамках госзадания ИИиА УрО РАН (регистрационный номер 121102500121-8) и учебной практики ОмГПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселева Д.В., Анкушева П.С., Анкушев М.Н., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Касьянова А.В. Определение фоновых изотопных отношений биодоступного стронция для рудника бронзового века Новотемирский // Краткие сообщения Института археологии. 2021. № 263. С. 176. DOI: 10.25681/IARAS.0130-2620.263.176-187
2. Анкушева П.С., Киселева Д.В., Бачура О.П., Алаева И.П., Анкушев М.Н., Окунева Т.Г. Труд и питание горняков бронзового века Южного Зауралья (по данным изотопного состава стронция в остеологических остатках рудника Новотемирский) // StratumPlus. Археология и культурная антропология. 2021. № 2. С. 69.
3. Булакова Е.А., Каранетян М.К., Киселева Д.В., Шаранова С.В., Якимов А.С. Погребальная посуда и пищевые стратегии в древности // Уральский исторический вестник. 2021. № 4. С. 60. DOI: 10.30759/1728-9718-2021-4(73)-60-70
4. Арсенова Н.Е., Клещенко Е.А., Киселева Д.В. Лысогорский могильник конца I тыс. н.э.: первые результаты междисциплинарных исследований // Краткие сообщения Института археологии. 2021. № 262. С. 295. DOI: 10.25681/IARAS.0130-2620.262
5. Силаев В.И., Косинцев П.А., Филиппов В.Н., Киселёва Д.В., Смолева И.В., Солошенко Н.Г., Окунева Т.Г., Чердиченко Н.В., Тропников Е.М., Хазов А.Ф. Байгаринский человек эпохи мезолита: минералого-геохимические исследования, палеоэкологические реконструкции и история ранних миграций человека

- на территорию Западной Сибири // Вестник геонаук. 2021. № 5. С. 5. DOI: 10.19110/geov.2021.5.1
6. *Силаев В.И., Савельева Э.А., Хазов А.Ф., Шанина С.Н., Смолева И.В., Тропников Е.М., Макеев Б.А., Киселева Д.В.* Костные останки из могильников Перми Вычегодской (XI–XIV вв.): результаты мультидисциплинарных научных исследований и эколого-исторические реконструкции // Вестник Пермского университета. Геология. 2022. Т. 21. № 4. С. 296. DOI: 10.17072/psu.geol.21.4.296
 7. *Шишлина Н.И., Рослякова Н.В., Бачура О.П., Киселева Д.В., Кузнецова О.В.* Пастухи и металлургия бронзового века: анализ изотопных данных и реконструкция сезонных перемещений // Уральский исторический вестник. 2020. № 4. С. 15. DOI: 10.30759/1728-9718-2020-4(69)-15-23
 8. *Шишлина Н.И., Орфинская О.В., Киселева Д.В., Сурков А.В.* Текстиль эпохи бронзы из курганной группы Чесменка 3 Воронежской области: технология, изотопный состав и радиоуглеродная хронология // Краткие сообщения Института археологии. 2020. № 260. С. 209. DOI: 10.25681/IARAS.0130-2620.260.209-227
 9. *Шишлина Н.И., Орфинская О.В., Киселева Д.В., Хоммель П., Кузнецова О.В., Петрова Н.Ю., Шагалов Е.С.* Шерстяные ткани эпохи бронзы Южной Сибири: результаты технологического, изотопного и радиоуглеродного анализов // Записки Института истории материальной культуры. 2020. № 23. С. 70. DOI: 10.31600/2310-6557-2020-23-70-81
 10. *Шишлина Н.И., Киселева Д.В., Лобода А.Ю., Исмагулов А.М., Ващенко Е.С., Ретивов В.М., Терещенко Е.Ю.* Вероятные источники металла Сосново-Мазинского клада эпохи поздней бронзы по данным изотопного состава свинца // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 650. (*Shishlina N.I., Kiseleva D.V., Loboda A.Y., Ismagulov A.M., Vashchenkova E.S., Retivov V.M., Tereschenko E.Y.* Probable sources of metal of the Sosново-Mazinsky hoard of the late bronze age by the lead isotopic composition // *Nanotechnologies in Russia*. 2020. Т. 15. № 9-10. P. 610.) <https://doi.org/10.1134/S1995078020050134>
 11. *Shishlina N., Roslyakova N., Kolev Yu., Bachura O., Kuznetsova O., Kiseleva D., Retivov V., Tereschenko E.* Animals, metal and isotopes: Mikhailo-Ovsyanka I, the Late Bronze Age mining site of the steppe Volga region // *Archaeological Research in Asia*. V. 24. December 2020. Article 100229. <https://doi.org/10.1016/j.ara.2020.100229>
 12. *Ericson J.E.* Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology // *J. Human Evol.* 1985. V. 14. P. 503.
 13. *Müller W., Fricke H., Halliday A. N., McCulloch M. T., Wartho J.-A.* Origin and migration of the Alpine Iceman // *Science*. 2003. V. 302. P. 862. DOI: 10.1126/science.1089837
 14. *Bentley R.A.* Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: A review // *J. Archaeol. Method Theory*. 2006. V. 13. № 3. P. 135. DOI: 10.1007/s10816-006-9009-x
 15. *Price T. D., Meiggs D., Weber M.-J., Pike-Tay A.* The migration of Late Pleistocene reindeer: Isotopic evidence from northern Europe // *Archaeol. Anthropol. Sci.* 2017. V. 9. P. 371. DOI: 10.1007/s12520-015-0290-z
 16. *Price T.D., Burton J.H., Bentley R.A.* The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration // *Archaeometry*. 2002. V. 44. P. 117. DOI:10.1111/1475-4754.00047
 17. *Herwartz D., Tütken T., Jochum K.P., Sander P.M.* Rare earth element systematics of fossil bone revealed by LA-ICP-MS analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 103. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.038>
 18. *Trueman C.N., Tuross N.* Trace elements in recent and fossil bone apatite / Phosphates: Geo-chemical, Geobiological, and Materials Importance / Eds. Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M. // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. P. 489.
 19. *Trueman C.N., Behrensmeyer A.K., Potts R., Tuross N.* High-resolution records of location and stratigraphic provenance from the rare earth element composition of fossil bones // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 4343. DOI:10.1016/J.GCA.2006.06.1556
 20. *Hedges R.E.M.* Bone diagenesis: An overview of processes // *Archaeometry*. 2002. V. 44. P. 319. DOI:10.1111/1475-4754.00064
 21. *Tuross N.* Alterations in fossil collagen // *Archaeometry*. 2002. V. 44. № 3. P. 427. DOI:10.1111/1475-4754.00075
 22. *Jans M.M.E., Nielsen-Marsh C.M., Smith C.I., Collins M.J., Kars H.* Characterisation of microbial attack on archaeological bone // *J. Archaeol. Sci.* 2004. V. 31. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.07.007>
 23. *Nielsen-Marsh C.M., Smith C.I., Jans M.M.E., Nord A., Kars H., Collins M.J.* Bone diagenesis in the European Holocene II: Taphonomic and environmental considerations // *J. Archaeol. Sci.* 2007. V. 34. № 9. P. 1523. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.012>
 24. *Turner-Walker G., Nielsen-Marsh C.M., Syversen U., Kars H., Collins M.J.* Sub-micron spongiform porosity is the major ultra-structural alteration occurring in archaeological bone // *Int. J. Osteoarchaeol.* 2002. V. 12. № 6. P. 407. <http://dx.doi.org/10.1002/oa.642>
 25. *Turner-Walker G., Syversen U.* Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis // *Archaeometry*. 2002. V. 44. № 3. P. 461. DOI:10.1111/1475-4754.T01-1-00078
 26. *Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D.* LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): Impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake // *Chem.*

- Geol. 2014. V. 363. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.038>
27. *Kocsis L., Gheerbrant E., Mouflih M., Cappetta H., Ulianov A., Chiaradia M., Bardet N.* Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the late Cretaceous through early Paleogene at the northwest coast of Africa: Negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite // *Chem. Geol.* 2016. V. 421 P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.001>
28. *McCormack J.M., Bahr A., Gerdes A., Tütken T., Prinz-Grimma P.* Preservation of successive diagenetic stages in Middle Triassic bonebeds: Evidence from in situ trace element and strontium isotope analysis of vertebrate fossils // *Chem. Geol.* 2015. V. 410. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.003>
29. *Шарапова С.В.* Отчет о раскопках кургана Новопокровка 16 в Горьковском районе Омской области в 2021 г. Научный архив ИИиА УрО РАН. Ф. II. Д. 261.
30. *Червяковская М.В., Червяковский В.С., Вотяков С.Л.* Локальный анализ микроэлементного состава силикатных минералов на масс-спектрометре NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213: методические аспекты // *Геодинамика и тектонофизика.* 2022. Т. 13. № 2. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0605>
31. *Muynck D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F.* Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009.V. 24. P. 1498. DOI: 10.1039/B908645E
32. *Kasyanova A.V., Streletskaya M.V., Chervyakovskaya M.V., Kiseleva D.V.* A method for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio determination in biogenic apatite by MC-ICP-MS using the SSB technique // *AIP Conference Proceedings.* 2019. V. 2174. Article 020028
33. *Nier A.O.* The isotopic constitution of strontium, barium, bismuth, thallium and mercury // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. P. 275. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.275>
34. *Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X.* Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): Microstructural, petrological and geochemical features // *Cretac. Res.* 1999. V. 20. P. 169. <https://doi.org/10.1006/cres.1999.0144>
35. *Шарапова С.В., Труфанов А.Я., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г., Рянская А.Д., Упорова Н.С.* Об одной находке северокавказской керамики в элитном погребении могильника Исаковка I (Западная Сибирь) // *История, археология и этнография Кавказа.* 2022. Т. 18. № 2. С. 429. DOI: 10.32653/CH182429-462
36. *Киселева Д.В., Данилов Д.А., Домрачева Д.В., Труфанов А.Я., Хорькова А.Н., Шарапова С.В.* Хроматографическое изучение растительной смеси из элитного погребения Саргатской культуры в Среднем Прииртышье // *Российские нанотехнологии.* 2020. Т. 15. № 5. С. 657. (*Kiseleva D.V., Danilov D.A., Domracheva D.V., Khorkova A.N., Trufanov A.Y., Sharapova S.V.* Gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) study of the archaeological plant mixture from an elite burial mound of the Sargat culture in the middle Irtysh river basin // *Nanotechnologies in Russia.* 2020. V. 15. № 9–10. P. 617.) DOI: 10.1134/S1995078020050055

УДК 543.551.4:543.51:53.089.68

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ЙОДАТА КАЛИЯ: ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОГО И КОСВЕННОГО ПОДХОДОВ К ОЦЕНКЕ ЧИСТОТЫ СОЛИ

© 2024 г. А. В. Собина^{а, *}, Е. П. Собина^а, А. Ю. Шимолин^а, Т. Н. Табатчикова^а

^а Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия “Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева”

ул. Красноармейская, 4, Екатеринбург, 620075 Россия

* e-mail: sobinaav@uniim.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Приведены результаты определения массовой доли основного компонента (йодата калия) в йодате калия, полученные прямым (с использованием метода кулонометрического титрования с контролем мешающих примесей методом ионной хроматографии) и косвенным (по схеме 100% минус сумма примесей с учетом их форм присутствия) способами. Показано, что прямой и косвенный способы дают согласующиеся результаты: $99.966 \pm 0.014\%$ и $99.976 \pm 0.010\%$ соответственно. Полученные результаты измерений с учетом неопределенности согласуются с опорным значением массовой доли йодата калия $99.980 \pm 0.006\%$, полученным на этом же материале в международных ключевых сличениях CCQM-K152 Assay of potassium iodate, в которых приняли участие национальные метрологические институты семи стран. Особенностью реализованного в данной работе косвенного способа определения массовой доли йодата калия является построение модели химического состава анализируемого объекта на основе априорных и экспериментальных данных с использованием двух базовых принципов при суммировании содержания примесей: условия материального (массового) баланса и принципа электронейтральности. Разработан высокоточный стандартный образец состава йодата калия ГСО 11713–2021 с интервалом аттестованных значений массовой доли йодата калия 99.000–100.000%, йода 59.242–59.301%, массовой доли кислорода 22.406–22.429%, расширенной неопределенностью аттестованных значений при $k = 2(0.020–0.030)\%$.

Ключевые слова: чистота соли, йодат калия, массовая доля основного компонента, кулонометрическое титрование, массовая доля примесей, государственный первичный эталон, сертифицированный стандартный образец, ГЭТ 176, масс-спектрометрия, ионная хроматография.

DOI: 10.31857/S0044450224010077, **EDN:** lektiz

Большинство инструментальных аналитических методов для получения результата измерений предполагают построение калибровочной (градуировочной) зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента. В качестве основы для сравнения обычно используют стандартные образцы (СО) с аттестованным значением содержания интересующего компонента.

Известно, что наилучшим исходным материалом для приготовления стандартных образцов состава растворов элементов служат чистые металлы. Для элементов-неметаллов, а также щелочных и щелочноземельных металлов, нестабильных на воздухе, в качестве исходных веществ для приготовления стандартных образцов

чаще всего используют соли, в состав которых входит интересующий элемент [1].

С учетом сказанного в свете требований обеспечения метрологической прослеживаемости аналитических измерений вопросы оценки чистоты солей приобретают особую актуальность, что подтверждается, например, постоянным интересом международного метрологического сообщества к участию в международных ключевых сличениях по определению чистоты солей металлов под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества Метрология в химии и биологии Международного бюро мер и весов [2–4]. Кроме того, Международный совет теоретической и прикладной химии IUPAC с 2019 г. ведет

проект, который затрагивает вопросы оценки чистоты веществ, соответствующей неопределенности и рисков принятия ложных решений при оценке соответствия нормам вещества или материала [5–7].

Йодат калия с известным содержанием основного компонента может выступать исходным веществом для приготовления СО растворов йода [1], а также использоваться в элементном анализе для обеспечения прослеживаемости измерений содержания калия, йода и кислорода.

Йодат калия широко используется в качестве установочного вещества для окислительно-восстановительной титриметрии в методиках определения компонентов в различных объектах [8, 9].

Методики определения йодата калия с использованием кулонометрического титрования для стандартизации раствора тиосульфата натрия описаны Ма [10] и Асакаи [11]. Авторы добились точности определения чистоты йодата калия на уровне 0.02 и 0.017% соответственно. Другие исследования по определению чистоты йодата калия на основе оценки примесей отсутствуют.

Общие подходы к оцениванию содержания основного компонента в чистых веществах на основе анализа примесного состава описаны в работах [12–18]. В руководстве [16] даны рекомендации по выбору способа оценки массовой доли основного компонента в чистых металлах в зависимости от целевой неопределенности результата измерений, приведен алгоритм расчета неопределенности для косвенного способа определения чистоты металлов на основе оценки примесей.

В работах [17, 18] приведены порядок действий и алгоритм оценки неопределенности измерений массовой доли основного компонента применительно к солям металлов на примере хлорида калия. Показано, что расхождение между результатами измерений массовой доли основного компонента на основе примесного состава с учетом и без учета ионных форм присутствующих примесей может быть существенным.

Так, для сложного многокомпонентного объекта хлорида калия флотационного без учета ионных форм присутствующих примесей результат массовой доли хлорида калия оказался на 1.9% выше результата, полученного с учетом ионных форм [18]. Для чистых солей металлов из-за меньшей доли примесей завышение в общем случае гораздо менее выражено и даже не всегда может быть значимым на уровне точности применяемых методов, как, например, в работе [19].

Цель настоящего исследования – продолжение экспериментального опробования ранее изложенных подходов к оценке чистоты солей металлов [17, 18] и установление массовой доли основного компонента – йодата калия, массовых долей элементов основы – калия, йода и кислорода в промышленно выпускаемой чистой соли йодате калия для создания сертифицированного стандартного образца состава йодата калия высокой чистоты двумя способами: прямым (определяют непосредственно измеряемую величину методом кулонометрического титрования с контролем мешающих примесей с помощью ионной хроматографии) и косвенным (определяют содержание примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и затем проводят расчет по схеме 100% минус сумма примесей)¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был йодат калия квалификации ACS reagent, производства фирмы ACROS (Бельгия), партия A0335172, с массовой долей основного компонента (KIO_3) 100,4% согласно сертификату на реактив.

Методы анализа и аппаратура. Массовую долю йодата калия в материале стандартного образца определяли с применением эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176 [22], по методике, описанной в работе [23]. Используемые методы анализа, аппаратура и определяемые с их помощью показатели приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построение модели химического состава анализируемого объекта. На этом этапе для вычисления массовой доли йодата калия опирались на априорные и экспериментальные данные,

¹ В статье термины “прямой способ” и “косвенный способ” определения чистоты веществ применяются в соответствии с терминологией, принятой рабочей группой по неорганическому анализу Консультативного комитета по количеству вещества “Метрология в химии и биологии” (Consultative Committee on Amount of Substance – Metrology in Chemistry and Biology, CCQM) Международного комитета мер и весов (МКМВ) [16, 20]. Не следует путать с терминологией прямых и косвенных измерений по РМГ 29 [21].

Таблица 1. Методы анализа, аппаратура и определяемые с их помощью показатели состава йодата калия

Метод анализа	Аппаратура	Реактивы, СО	Определяемый показатель
Качественный анализ			
Ионная хроматография	Ионный хроматограф Dionex Integriон, оснащенный детектором по электропроводности	Вода деионизованная с удельной электрической проводимостью не более 1 мкСм/см, СО состава растворов ионов утвержденного типа	Присутствующие анионы и катионы
Количественный анализ			
Кулонометрическое титрование	Эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования в составе ГЭТ 176*	Реактивы описаны в работе [23]	Массовая доля окислителей в пересчете на йодат калия, %
МС-ИСП	Эталонная установка, реализующая метод МС-ИСП в составе ГЭТ 176*	Вода деионизованная, кислота азотная ос. ч., дополнительно очищенная с помощью системы некипящей перегонки кислот, СО состава растворов ионов утвержденного типа, эталоны сравнения в виде чистых веществ из коллекции УНИИМ – филиала ВНИИМ им. Д.И. Менделеева	Массовая доля примесей, %

* Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 (утвержден Приказом Росстандарта № 3396 от 27.12.2019 г.) [18].

а также фундаментальные закономерности и ряд предположений, которые приведены далее.

1. В соответствии с уравнением материально-го баланса сумма содержаний всех компонентов в анализируемой соли составляет 100%, т.е.

$$\sum_{i=1}^n w_i = 100, \quad (1)$$

где n – количество компонентов, w_i – массовая доля i -го компонента, %.

2. В соответствии с принципом электронейтральности вещество (в нашем случае йодат калия) является незаряженным и имеет ионное строение; йодат калия легко растворяется в воде, поэтому, вероятно, все элементы, входящие в его состав, находятся в виде анионов и катионов, для которых справедливо следующее уравнение:

$$\sum_{i=1}^k v_{Z+,i} + \sum_{i=1}^{n-k} v_{Z-,i} = 0, \quad (2)$$

где k – количество катионов; $n - k$ – количество анионов; $v_{Z+,i}$ – содержание i -го катиона, моль/кг; $v_{Z-,i}$ – содержание i -го аниона, моль/кг (содержание компонента в единицах моль/кг показывает число молей данного компонента в 1 кг анализируемого образца).

3. Методом ионной хроматографии при разложении пробы йодата калия деионизованной водой подтверждено наличие следующих анионов: Cl^- (массовая доля хлорид-ионов $w_{\text{Cl}^-} = 9.7 \times 10^{-3}\%$), SO_4^{2-} (массовая доля сульфат-ионов $w_{\text{SO}_4^{2-}} = 6.8 \times 10^{-4}\%$).

4. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) определены массовые доли еще 68 элементов, содержания 14 из них превышают предел обнаружения масс-спектрометра: Na, Mg, Al, Ca, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Ti, Cu, Bi (результаты приведены в табл. 2).

5. Исходя из наиболее устойчивых степеней окисления для каждого из 68 элементов, сделали предположение о форме нахождения данного элемента в анализируемом объекте. Поскольку йодат калия растворим в деионизованной воде без видимого нерастворимого остатка,

Таблица 2. Результаты определения примесей в йодате калия методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии (ИХ), предполагаемые ионные формы присутствия элементов в йодате калия, значения эквивалентных содержаний ионной формы с учетом знака заряда (для вычисления избытка анионов или катионов), значения массовых долей компонентов в предполагаемой ионной форме с соответствующей расширенной неопределенностью, учтенные при вычислении результата определения массовой доли основного компонента косвенным способом

№	Элемент	Массовая доля элемента (результат измерений МС-ИСП), %	Результат измерений (Result) или предел обнаружения (LD)	Предполагаемая ионная форма	Содержание ионной формы с учетом знака заряда, моль/кг	Массовая доля предполагаемой ионной формы, %	Расширенная неопределенность, %	Метод анализа
1	Li	1.0×10^{-6}	LD	Li^+	7.18×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
2	Be	1.0×10^{-6}	LD	Be^{2+}	1.11×10^{-6}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
3	B	1.0×10^{-5}	LD	BO_3^{3-}	-1.39×10^{-5}	2.7×10^{-5}	2.7×10^{-5}	МС-ИСП
4	Na	4.1×10^{-4}	Result	Na^+	1.78×10^{-4}	4.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	МС-ИСП
5	Mg	5.9×10^{-5}	Result	Mg^{2+}	4.90×10^{-5}	5.95×10^{-5}	1.8×10^{-5}	МС-ИСП
6	Al	1.4×10^{-4}	Result	Al^{3+}	1.55×10^{-4}	1.4×10^{-4}	4.2×10^{-5}	МС-ИСП
7	Si	1.0×10^{-4}	LD	SiO_4^{2-}	-7.12×10^{-5}	1.6×10^{-4}	1.6×10^{-4}	МС-ИСП
8	P	1.0×10^{-4}	LD	PO_4^{3-}	-4.84×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	МС-ИСП
9	S	1.3×10^{-4}	Result	SO_4^{2-}	-7.84×10^{-5}	6.8×10^{-4}	2.0×10^{-4}	ИХ
10	Cl	0.0097	Result	Cl^-	-2.74×10^{-3}	9.7×10^{-3}	2.9×10^{-3}	ИХ
11	Ca	6.0×10^{-5}	Result	Ca^{2+}	3.02×10^{-5}	6.0×10^{-5}	1.8×10^{-5}	МС-ИСП
12	Sc	5.0×10^{-6}	LD	Sc^{3+}	1.67×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	МС-ИСП
13	Ti	3.7×10^{-5}	Result	Ti^{4+}	3.11×10^{-5}	3.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}	МС-ИСП
14	V	5.0×10^{-6}	LD	VO^{2+}	9.82×10^{-7}	3.3×10^{-6}	3.3×10^{-6}	МС-ИСП
15	Cr	5.0×10^{-6}	LD	Cr^{3+}	1.44×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
16	Mn	5.0×10^{-6}	LD	Mn^{2+}	9.10×10^{-7}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
17	Fe	6.5×10^{-5}	Result	Fe^{3+}	3.48×10^{-5}	6.5×10^{-5}	1.9×10^{-5}	МС-ИСП
18	Co	1.0×10^{-6}	LD	Co^{2+}	1.70×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
19	Ni	9.9×10^{-6}	Result	Ni^{2+}	3.39×10^{-6}	9.9×10^{-6}	3.0×10^{-6}	МС-ИСП
20	Cu	1.3×10^{-5}	Result	Cu^{2+}	4.07×10^{-6}	1.3×10^{-5}	3.9×10^{-6}	МС-ИСП
21	Zn	1.9×10^{-5}	Result	Zn^{2+}	5.68×10^{-6}	1.9×10^{-5}	5.6×10^{-5}	МС-ИСП
22	Ga	5.0×10^{-6}	LD	Ga^{3+}	1.08×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
23	Ge	5.0×10^{-6}	LD	Ge^{4+}	1.38×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
24	As	5.0×10^{-6}	LD	AsO_3^{3-}	-1.00×10^{-6}	4.1×10^{-6}	4.1×10^{-6}	МС-ИСП
25	Se	5.0×10^{-5}	LD	SeO_3^{2-}	-6.33×10^{-6}	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	МС-ИСП
26	Br	1.0×10^{-3}	LD	Br^-	-6.26×10^{-5}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	МС-ИСП
27	Rb	3.8×10^{-3}	Result	Rb^+	4.44×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.1×10^{-3}	МС-ИСП
28	Sr	1.4×10^{-4}	Result	Sr^{2+}	1.55×10^{-5}	1.4×10^{-4}	4.1×10^{-5}	МС-ИСП
29	Y	1.0×10^{-6}	LD	Y^{3+}	1.69×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
30	Zr	5.0×10^{-6}	LD	ZrO^{2+}	5.48×10^{-7}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	МС-ИСП
31	Nb	1.0×10^{-6}	LD	Nb^{2+}	1.08×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
32	Mo	5.0×10^{-6}	LD	MoO_4^{2-}	-5.21×10^{-7}	4.2×10^{-6}	4.2×10^{-6}	МС-ИСП
33	Ru	1.0×10^{-6}	LD	Ru^{3+}	1.48×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП

34	Rh	1.0×10^{-6}	LD	Rh ³⁺	1.46×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
35	Pd	1.0×10^{-6}	LD	Pd ⁴⁺	1.88×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
36	Ag	1.0×10^{-6}	LD	Ag ⁺	4.64×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
37	Cd	1.8×10^{-5}	Result	Cd ²⁺	3.29×10^{-6}	1.8×10^{-5}	5.5×10^{-6}	МС-ИСП
38	In	1.0×10^{-6}	LD	In ³⁺	1.31×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
39	Sn	1.0×10^{-6}	LD	Sn ²⁺	8.42×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
40	Sb	1.0×10^{-6}	LD	SbO ₃ ³⁻	-1.23×10^{-7}	6.9×10^{-7}	6.9×10^{-7}	МС-ИСП
41	Te	5.0×10^{-6}	LD	TeO ₃ ²⁻	-3.92×10^{-7}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	МС-ИСП
42	Cs	1.0×10^{-6}	LD	Cs ⁺	3.76×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
43	Ba	8.0×10^{-4}	Result	Ba ²⁺	1.17×10^{-4}	8.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	МС-ИСП
44	La	1.0×10^{-6}	LD	La ³⁺	1.08×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
45	Ce	1.0×10^{-6}	LD	Ce ⁴⁺	1.43×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
46	Pr	1.0×10^{-6}	LD	Pr ³⁺	1.06×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
47	Nd	1.0×10^{-6}	LD	Nd ³⁺	1.04×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
48	Sm	1.0×10^{-6}	LD	Sm ³⁺	9.98×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
49	Eu	1.0×10^{-6}	LD	Eu ³⁺	9.87×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
50	Gd	5.0×10^{-6}	LD	Gd ³⁺	4.77×10^{-7}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	МС-ИСП
51	Tb	5.0×10^{-6}	LD	Tb ³⁺	4.72×10^{-7}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	МС-ИСП
52	Dy	1.0×10^{-6}	LD	Dy ³⁺	9.23×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
53	Ho	1.0×10^{-6}	LD	Ho ³⁺	9.09×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
54	Er	1.0×10^{-6}	LD	Er ³⁺	8.97×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
55	Tm	1.0×10^{-6}	LD	Tm ³⁺	8.88×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
56	Yb	1.0×10^{-6}	LD	Yb ³⁺	8.67×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
57	Lu	1.0×10^{-6}	LD	Lu ³⁺	8.57×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
58	Hf	1.0×10^{-6}	LD	Hf ³⁺	8.40×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
59	Ta	1.0×10^{-6}	LD	Ta ³⁺	8.29×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
60	W	1.0×10^{-6}	LD	WO ₃ ²⁻	-5.44×10^{-8}	6.3×10^{-7}	6.3×10^{-7}	МС-ИСП
61	Re	1.0×10^{-6}	LD	Re ₂ O ₃ ²⁻	-5.37×10^{-8}	5.6×10^{-7}	5.6×10^{-7}	МС-ИСП
62	Os	1.0×10^{-6}	LD	OsO ₄ ²⁻	-5.26×10^{-8}	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}	МС-ИСП
63	Pt	1.0×10^{-6}	LD	Pt ⁴⁺	1.03×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
64	Au	1.0×10^{-6}	LD	Au ³⁺	7.62×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
65	Hg	5.0×10^{-6}	LD	Hg ²⁺	2.49×10^{-7}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
66	Tl	1.0×10^{-6}	LD	Tl ⁺	2.45×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
67	Pb	5.0×10^{-6}	LD	Pb ²⁺	2.41×10^{-7}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
68	Bi	4.2×10^{-5}	Result	Bi ³⁺	6.03×10^{-6}	4.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	МС-ИСП
69	Th	1.0×10^{-6}	LD	Th ⁴⁺	8.62×10^{-8}	5.7×10^{-7}	5.7×10^{-7}	МС-ИСП
70	U	1.0×10^{-6}	LD	UO ₂ ²⁺	4.20×10^{-8}	5.7×10^{-7}	5.7×10^{-7}	МС-ИСП
Суммарное содержание примесных катионов в йодате калия, моль/кг							1.09×10^{-3}	
Суммарное содержание примесных анионов в йодате калия, моль/кг							-3.02×10^{-3}	
Значение поправки на неэквивалентное содержание примесных катионов и анионов, рассчитанное по уравнению электронейтральности, моль/кг							-1.93×10^{-3}	
Массовая доля катиона основы (K ⁺), рассчитанная по уравнению электронейтральности, %							0.0075	

Примечание: LD – предел обнаружения, оцененный как три стандартных отклонения результатов определения массовой доли элемента в растворе холостого опыта методом МС-ИСП.

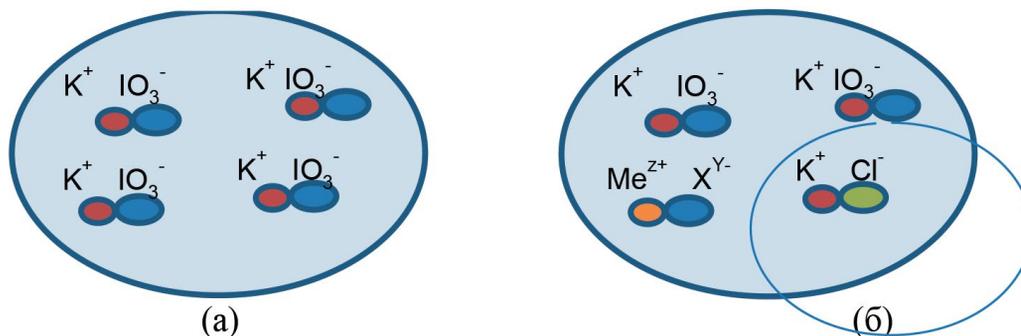
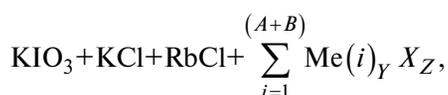


Рис. 1. Упрощенная модель йодата калия. (а) — модель соли с идеальной стехиометрией, (б) — модель соли с учетом наличия нестехиометрии.

предположили, что основные элементы примесей присутствуют в соли в виде следующих катионов: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} . Рассчитали содержание каждого элемента-примеси с учетом ионной формы путем умножения количества вещества элемента, полученного из результатов измерений его массовой доли методом МС-ИСП, на молярную массу иона (см. табл. 2).

6. Поскольку по результатам расчетов на основе данных МС-ИСП сумма содержаний отрицательно заряженных ионов превышает сумму содержаний положительно заряженных ионов и разница с учетом знака заряда ионов $\Delta = -1.93 \times 10^{-3}$ моль/кг, предположили, что все анионы, присутствующие сверх эквивалентного содержания катионов, связаны с ионом калия, являющимся элементом основы, так как экспериментально было показано, что другие элементы примесей, которые могли бы дать положительный заряд, отсутствуют. В предлагаемом подходе нет необходимости выяснять, какой катион связан с каким анионом, так как для вычисления избытка ионов калия достаточно из суммарного содержания всех анионов вычесть суммарное содержание всех катионов.

Для большей наглядности упрощенную модель химического состава йодата калия можно представить в виде следующей смеси (рис. 1):



где A — число обнаруженных катионов, которые связаны с анионами X^{Y-} в растворимые в воде соединения; B — число необнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения использованного аналитического оборудования), которые связаны с анионами X^{Y-} в растворимые в воде соединения; Y, Z — индексы, соответствующие числу атомов в молекуле

соли и показывающие заряд аниона или катиона соответственно.

Прямой способ измерений массовой доли основного компонента. Методика определения основного компонента в йодате калия методом кулонометрического титрования описана в работе [23]. Результаты девяти параллельных определений и их среднее арифметическое значение представлены в табл. 3.

Поскольку применяемая кулонометрическая методика предполагает определение суммы окислителей и присутствие других окислителей может оказать влияние на конечный результат, предварительно методом ионной хроматографии подтверждали отсутствие (на уровне 20 ppm и более) других окислителей, кроме йодат-иона (исходя из данных сертификата на реактив йодата калия и сопутствующих примесей, подозревали присутствие хлорат-, бромат-, нитрат-, нитрит-ионов). Отсутствие других окислителей, кроме йодат-иона, позволило принять содержание йодата калия (моль/кг) равным результату определения содержания окислителей методом кулонометрического титрования.

Массовую долю йодата калия в анализируемом образце, полученную прямым способом с использованием метода кулонометрического титрования (СТ — coulometric titration), $w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}$, %, рассчитывали по формуле

$$w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}} = v_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}} M_{\text{KIO}_3} / 10, \quad (3)$$

где $v_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}$ — содержание окислителей в пересчете на йодат калия, полученное методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176, моль/кг (среднее арифметическое значение по данным табл. 3); M_{KIO_3} — молярная масса йодата калия, г/моль, $M_{\text{KIO}_3} = 214.001$ г/моль [24]. Множитель 10 в формуле (3) обусловлен взаимным

Таблица 3. Результаты определения содержания окислителей пересчете на йодат калия, полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176

№ п/п	$w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}, \%$	$v_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}, \text{ моль/кг}$
1	99.976	4.67178
2	99.960	4.67104
3	99.956	4.67084
4	99.974	4.67169
5	99.950	4.67057
6	99.977	4.67185
7	99.959	4.67100
8	99.974	4.67167
9	99.971	4.67153
10	99.948	4.67047
11	99.979	4.67193
Среднее арифметическое	99.966	4.671307
Стандартная неопределенность по типу <i>A</i>	0.003	0.000161
Стандартная неопределенность по типу <i>B</i>	0.006	0.000288
Суммарная стандартная неопределенность, $U(k=1)$	0.007	0.000330
Расширенная неопределенность, $U(k=2)$	0.014	0.00066

согласованием единиц измерения используемых величин – %, моль/кг и г/моль.

Неопределенность результатов измерений оценивали в соответствии с рекомендациями [25]. Суммарную стандартную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в йодате калия, полученного прямым способом, $u(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})$, %, рассчитывали по формуле

$$u(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}) = \sqrt{u_A^2(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}) + u_B^2(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})}, \quad (4)$$

где $u_A(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})$, $u_B(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})$ – стандартные неопределенности измерений массовой доли основного компонента, оцениваемые по типу *A* и *B* соответственно.

Массовая доля основного компонента в йодате калия, полученная прямым способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность U , рассчитанная по формуле (3), составили $99.966 \pm 0.014\%$ (табл. 4):

$$U = ku(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}), \quad (5)$$

где k – коэффициент охвата, равный двум при уровне доверия, приблизительно равном 0.95.

Косвенный способ измерений массовой доли основного компонента. Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии определили массовые доли 70 примесей в материале стандартного образца йодата калия. Типичная навеска составляла 0.15–0.2 г, ее растворяли перед анализом в очищенной азотной кислоте в соотношении с деионизованной водой 1:2. Результаты определения элементов-примесей представлены в табл. 2.

Уже отмечено, что обнаруженными примесями в исследуемом материале йодата калия (для которых результат измерений превышает предел обнаружения использованного аналитического оборудования и в табл. 2 стоит отметка Result) являются Cl^- , SO_4^{2-} по результатам ионной хроматографии и Na, Mg, Al, Ca, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Ti, Cu, Bi – по результатам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для последних сделано предположение об их наиболее вероятной ионной форме нахождения в йодате калия в виде катионов Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} .

Далее рассчитывали содержание i -го элемента, $v_{\text{Me},i}$, моль/кг, по формуле

$$v_{\text{Me},i} = \frac{w_{\text{Me},i} \cdot 10}{A_{\text{Me},i}}, \quad (6)$$

Таблица 4. Результаты измерений массовой доли основного компонента в материале стандартного образца состава йодата калия методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей

Измеряемая величина	Способ оценки	Метод(-ы) измерений	Результат измерений, %	Расширенная неопределенность ($k = 2$), %
Массовая доля йодата калия	Прямой	Кулонометрическое титрование	99.966	0.014
Массовая доля йодата калия	Косвенный (100% минус сумма примесей с учетом ионных форм примесей и нестехиометрии соли)	МС-ИСП, ИХ	99.976	0.010
Массовая доля йода			18.256	0.010
Массовая доля кислорода			59.290	0.012
Массовая доля калия			22.425	0.010
Массовая доля йодата калия	Косвенный без учета ионных форм примесей и без учета нестехиометрии соли	МС-ИСП, ИХ	99.98100	0.00001

где $w_{Me,i}$ – результат измерений массовой доли i -го элемента методом МС-ИСП, %; $A_{Me,i}$ – атомная масса i -го элемента, г/моль. Множитель 10 в формуле (6) обусловлен взаимным согласованием единиц измерения используемых величин – моль/кг, % и г/моль.

Содержание ионной формы i -го элемента-примеси, $v_{Me^{z^+},i}$, моль/кг, рассчитывали по формуле

$$v_{Me^{z^+},i} = v_{Me,i} Z_{Me,i}, \quad (7)$$

где $Z_{Me,i}$ – заряд ионной формы i -го элемента-примеси (металла)².

Далее в соответствии с моделью химического состава йодата калия избыток содержания ионов калия в анализируемом объекте определяли на основе уравнения электронейтральности по формуле

$$v_{K^+}^{el.n} = \sum_{k=1}^K Y_k v_{X^{Y^-},k} + \sum_{p=1}^P \frac{Y_p LOD_{X^{Y^-},p}}{2} - \sum_{i=1}^C Z_i v_{Me^{z^+},i} - \sum_{l=1}^D \frac{Z_l LOD_{Me^{z^+},l}}{2}, \quad (8)$$

² В формулах (6)–(7), (10) обозначения Me и Me^{z^+} использованы для элемента-примеси (металла) и его положительно заряженной ионной формы соответственно. Аналогичные формулы с соответствующими обозначениями справедливы и для примесей неметаллов X и их отрицательно заряженных ионных форм X^{Y^-} .

где K – количество обнаруженных анионов; $v_{X^{Y^-},k}$ – содержание k -го аниона X^{Y^-} в анализируемом объекте, моль/кг; Y – заряд аниона; P – количество не обнаруженных анионов; LOD – предел обнаружения элементов методом МС-ИСП, моль/кг; C – количество обнаруженных катионов; $v_{Me^{z^+},i}$ – содержание i -го катиона Me^{z^+} в анализируемом объекте, моль/кг; Z – заряд катиона; D – количество не обнаруженных катионов.

Массовую долю ионов калия для выполнения принципа электронейтральности $w_{K^+}^{el.n}$ рассчитывали по формуле

$$w_{K^+}^{el.n} = v_{K^+}^{el.n} A_K / 10, \quad (9)$$

где A_K – атомная масса калия, г/моль.

Массовую долю ионной формы i -го элемента примеси $w_{Me^{z^+},i}$, %, рассчитывали по формуле

$$w_{Me^{z^+},i} = v_{Me^{z^+},i} M_{Me^{z^+},i} / 10, \quad (10)$$

где $M_{Me^{z^+},i}$ – молярная масса ионной формы i -го элемента примеси, г/моль.

На рис. 2 представлены расчетные значения массовой доли основных (с массовой долей на уровне 10^{-5} – 10^{-3} %) элементов-примесей в ионной форме, а также соответствующая массовая доля избытка иона калия, рассчитанная

по формуле (9) для выполнения принципа электронейтральности.

Проведенные расчеты (см. табл. 2) демонстрируют присутствие достаточно большого количества отрицательных зарядов ввиду больших содержаний анионов Cl^- , SO_4^{2-} . Расчетное значение массовой доли положительных ионов K^+ , вычисленное для компенсации отрицательно заряда ионов Cl^- и SO_4^{2-} , составило 0.0075%. Другие элементы-примеси с массовыми долями ниже $10^{-5}\%$ независимо от предположения об их нахождении в каких-либо ионных формах не оказывают принципиального влияния на результат измерений массовой доли основного компонента, так как его целевая неопределенность находится на уровне 0.03–0.05%, что в 3 000–5 000 раз больше содержания этих примесей.

Итоговая формула для расчета массовой доли основного компонента в йодате калия косвенным способом по условию материального баланса имеет вид

$$w_{KIO_3} = 100 - \sum_{i=1}^C w_{Me^{z^+,i}} - \sum_{k=1}^K w_{X^{y^-,k}} - \sum_{l=1}^D \frac{LOD(W_{Me^{z^+,l}})}{2} - \sum_{p=1}^P \frac{LOD(W_{X^{y^-,p}})}{2} - w_{K^+}^{el,n} \quad (11)$$

где $w_{Me^{z^+,i}}$ – массовая доля i -го катиона (иона металла) с зарядом Z^+ в анализируемом объекте, %; $w_{X^{y^-,k}}$ – массовая доля k -го аниона с зарядом Y^- в анализируемом объекте, %; $LOD(W_{Me^{z^+,l}})$ – предел обнаружения элементов, для которых предполагается присутствие в соли в виде катиона, методом МС-ИСП, %; $LOD(W_{X^{y^-,p}})$ – предел обнаружения элементов, для которых предполагается присутствие в соли в виде аниона, методом МС-ИСП, %.

Суммарную стандартную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в йодате калия косвенным способом рассчитывали по формуле:

$$u(w_{KIO_3}) = \sqrt{\sum_{i=1}^C u^2(w_{Me^{z^+,i}}) + \sum_{k=1}^K u^2(w_{X^{y^-,k}}) + \sum_{l=1}^D \frac{u^2(LOD(W_{Me^{z^+,l}}))}{4} + \sum_{p=1}^P \frac{u^2(LOD(W_{X^{y^-,p}}))}{4} + u^2(w_{K^+}^{el,n})} \quad (12)$$



Рис. 2. Значения массовой доли элементов-примесей в предполагаемой ионной форме, присутствующих в анализируемой соли, по результатам измерений методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии.

Результат измерений массовой доли основного компонента в йодате калия, полученный косвенным способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность, рассчитанная по формуле, аналогичной формуле (4), приведены в табл. 4.

Результаты, полученные прямым способом на основе кулонометрического титрования и предлагаемым косвенным способом, хорошо согласуются между собой. Неоспоримым преимуществом прямого способа (при использовании первичного метода – кулонометрического титрования) является установление метрологической прослеживаемости непосредственно к единицам СИ (кг, ампер, секунда), тогда как косвенный способ часто позволяет достичь меньших значений расширенной неопределенности результатов измерений при использовании подхода к оценке неопределенности, рекомендованного в руководстве [20].

Исследованный материал йодата калия использовали в качестве образца для ключевых сличений по количественному определению йодата калия CCQM-K152 “Assay of potassium iodate” [26], в которых приняли участие национальные метрологические институты с применением различных аналитических методов: России (кулонометрическое титрование), Китая (кулонометрическое титрование), Японии (кулонометрическое

и весовое титрование), Словакии (кулонометрическое и весовое титрование), Турции (объемное потенциометрическое титрование), Бразилии (кулонометрическое титрование), Мексики (весовое потенциометрическое титрование), Аргентины (объемное потенциометрическое титрование). Опорное значение ключевого сличения (key comparison reference value) содержания окислителей в пересчете на йодат калия составило 4.67194 моль/кг с расширенной неопределенностью ($k = 2$) 0.00050 моль/кг, что соответствует $(99.980 \pm 0.006)\%$ и хорошо согласуется со значениями, приведенными в табл. 4. Измерительные и калибровочные возможности по определению основного компонента в чистых веществах в диапазоне от 99.0 до 100.0%, обеспечиваемые государственным первичным эталоном ГЭТ 176, неоднократно подтверждались в международных сличениях, например ССQM-K96 [2], ССQM-K48.2014 [3], ССQM-K143 [27], ССQM-K152 [26], ССQM-P149, КООМЕТ 645/RU/14, КООМЕТ 672/RU/15, по определению элементов-примесей в диапазоне от 10^{-8} до $10^{-2}\%$ – в международных сличениях SIM.QM-S7, QM-S11, ССQM-P149, ССQM-P107.1.

После завершения ключевого сличения ССQM-K152 этот же материал йодата калия использовали в УНИИМ – филиале ВНИИМ им.Д.И. Менделеева для выпуска сертифицированного стандартного образца (ССО) состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) с аттестованными характеристиками массовой доли йодата калия, йода и кислорода. Исследования однородности, долговременной и кратковременной стабильности, а также установление аттестованного значения массовой доли йодата калия проводили методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176, аттестованные значения массовой доли йода и кислорода получали расчетным путем на основании стехиометрии соли. Соответствующие стандартные неопределенности были включены в общую неопределенность аттестованных значений ССО. Значения метрологических характеристик партии № 1 ССО приведены в табл. 5. Срок годности ССО, подтвержденный по результатам исследования стабильности, составил 5 лет.

Разработанный ССО состава йодата калия предназначен для:

- передачи единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента стандартным образцам и химическим реактивам по реакции окисления-восстановления;

- поверки, калибровки средств измерений, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа;

- установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений;

- аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах.

* * *

Таким образом, получены результаты измерений массовой доли основного компонента в материале ССО йодата калия прямым способом с применением первичного метода кулонометрического титрования с контролем мешающих примесей методом ионной хроматографии и косвенным способом на основе анализа примесей с применением методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии. Полученные прямым и косвенным способами результаты сопоставлены между собой, а также с опорным значением международного ключевого сличения ССQM-K152 и показано, что все результаты хорошо согласуются, при этом применение метода массового баланса без учета ионных форм присутствия примесей в общем случае приводит к завышенным результатам массовой доли основного компонента и к существенной недооценке неопределенности измерений по сравнению с результатами измерений прямыми методами или тем же методом массового баланса, но учитывающим ионную форму примесей. Установлены метрологические характеристики ССО состава йодата калия ГСО 11713-2021, который предназначен для хранения и передачи единицы массовой доли компонента, воспроизводимой государственным первичным эталоном ГЭТ 176, и может быть использован для приготовления сертифицированных СО растворов йода, а также для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений содержания калия, йода, кислорода в элементном анализе, например методом восстановительного плавления.

Применение одновременно двух способов – прямого и косвенного – для установления массовой доли основного компонента и элементов основы чистой соли является эффективным (хотя и весьма трудозатратным) инструментом исследования метрологических характеристик

Таблица 5. Метрологические характеристики ГСО 11713-2021 состава йодата калия (партия № 1)

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	Абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения при $k = 2$, $P = 0.95$, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0.95$, %
Массовая доля йодата калия	99.965	0.030	± 0.030
Массовая доля йода	59.283	0.021	± 0.021
Массовая доля кислорода	22.421	0.014	± 0.014

ССО, которые являются носителями единиц, воспроизводимых Государственным первичным эталоном ГЭТ 176, и валидации вновь разрабатываемых методик воспроизведения единиц содержания компонентов с применением ГЭТ 176.

Для передачи единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации йодата калия, а также йода и кислорода для широкого практического применения разработан сертифицированный стандартный образец состава йодата калия (KIO₃ СО УНИИМ) ГСО 11713-2021 с интервалом аттестованных значений массовой доли йодата калия (99.000–100.000)%, массовой доли йода (59.242–59.301)%, массовой доли кислорода (22.406–22.429)%, расширенной неопределенностью аттестованных значений при $k = 2$ (0.020–0.030)%. Разработанный высокоточный стандартный образец состава йодата калия не имеет аналогов в Российской Федерации.

Описанный косвенный способ определения чистоты солей металлов с учетом ионной формы примесей и нестехиометрии исследуемой соли позволяет получить достоверные результаты массовой доли основного компонента, согласованные с прямым способом. Дополнительно следует отметить, что описанный косвенный способ является достаточно общим, так как уже был опробован при определении чистоты хлорида калия, хлорида натрия, карбоната натрия (для высокочистых солей позволяет достичь относительной расширенной неопределенности менее 0.02% ($k = 2$)) и может быть использован в аналитической практике для оценивания чистоты других солей металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moody J.R., Greenberg R.R., Pratt K.W., Rains T.C.* Recommended inorganic chemicals for calibration // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 21. P. 1203.
2. *Mariassy M., Hanková Z., Hwang E., Lim Y., Pratt K.W., Hioki A., Asakai T., Wu B., Ma L., Chao W.,*

Sobina A.V., Shimolin A.Y., Wiler B.S. Junior, Borges P.P. Matehuala F.J., Segoviano F., Rivera G., Ramirez P., Arvizu M.R., Ortiz-Aparicio J.L. .CCQM-K96 final report: Determination of amount content of dichromate // *Metrologia.* 2013. V. 50. Tech. Suppl. 08012. P. 14. DOI 10.1088/0026-1394/50/1A/08012

3. *Ma L., Wu B., Mariassy M., Pratt K.W., Hwang E., Manzano J.V., Kozłowski W., Borges P.P., Waters J.F., Suzuki T., Shimolin A.Y., Terentiev G.I.* .CCQM-K48.2014 Final report: Assay of potassium chloride // *Metrologia.* 2016. V. 53. Tech. Suppl. 08012. P. 25. DOI 10.1088/0026-1394/53/1A/08012
4. *Wu B., Recknagel S., Meinhardt R., Rivera-Sánchez G., Ortiz-Aparicio J.L., Rozikova M., Borges P.P., Sobral S.P., Zhou T., Zhang J., Asakai T., Glebov A., Melnikov A., Gavrilkin V., Petrenko A., Tkachenko V., Máriássy M., Hanková Z., Shimolin A.* .CCQM-K173 Final report: Assay of sodium carbonate // *Metrologia.* 2023. V. 60. Tech. Suppl. 08004. P. 25. DOI 10.1088/0026-1394/60/1A/08004
5. IUPAC Project 2019-012-1-500. Influence of a mass balance constraint on uncertainty of test results of a substance or material and risks in its conformity assessment, 2019. <https://iupac.org/project/2019-012-1-500> (дата обращения: 20.04.2023).
6. *Kuselman I., Pennechi F.R., da Silva R.J.N.B., Hibbert D.B.* IUPAC/CITAC guide: Evaluation of risks of false decisions in conformity assessment of a multi-component material or object (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0906>
7. *Pennechi F.R., Kuselman I., Di Rocco A., Hibbert D.B., Sobina A., Sobina E.* Specific risks of false decisions in conformity assessment of a substance or material with a mass balance constraint – A case study of potassium iodate // *Measurement.* 2021. V. 173. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108662>
8. *Лайтнинен Г.А., Харрис В.Е.* Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1979. 624 с.
9. ISO 7393-3:1990 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine.

10. *Ma L.* Determination of the purity of potassium iodate by constant-current coulometry // *Accred. Qual. Assure.* 2002. V. 7. P. 163.
11. *Asakai T., Murayama M., Tanaka T.* Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard // *Talanta.* 2007. V. 73. P. 346.
12. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Малышев К.К., Осипова Л.И., Степанов В.М., Яньков С.В.* Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты // *Высокочистые вещества.* 1992. № 5–6. С. 7.
13. *Малышев К.К., Степанов В.М.* Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Те, Мп, Al // *Высокочистые вещества.* 1990. № 2. С. 229.
14. *Balaram V.* Recent developments in analytical techniques for characterization of ultra pure materials — An overview // *Bull. Mater. Sci.* 2005. V. 28. № 4. P. 345.
15. *Медведевских С.В., Собина Е.П., Мигаль П.В., Горяева Л.И., Горбунова Е.М., Табатчикова Т.Н., Собина А.В., Фирсанов В.А., Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П.* К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений // *Эталоны. Стандартные образцы.* 2014. № 3. С. 58.
16. *Vogl J.* Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. P. 9 <https://www.bipm.org/documents/20126/55229074/CCQM-IAWG-2017-28/ddfdacde-6d7c-0d4d-ee97-c5702def7565> (дата обращения: 20.04.2023).
17. *Собина Е.П., Собина А.В., Табатчикова Т.Н.* Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия. Патент РФ № 2686468. Заявка 2018100926 от 10.01.2018, опубл. 26.04.2019.
18. *Собина Е.П., Собина А.В., Шимолин А.Ю., Табатчикова Т.Н., Лебедева Е.Л., Мигаль П.В., Крашенинина М.П.* Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном // *Эталоны. Стандартные образцы.* 2021. Т. 17. № 4. С. 65. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84>
19. *Huang, T., Zhang, W., Wang, J., Wu B., Shi N., Wan K., Sun X., Su P., Yang Y.* Coulometric method with titratable impurity analysis and mass balance method: convert acidimetric purity to chemical purity for SI-traceable highest standard of qNMR (potassium hydrogen phthalate), and verified by qNMR // *Anal. Bioanal. Chem.* 2023. № 415. P. 1445. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04532-x>
20. МИ 3560–2016 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. ФГУП “УНИИМ”, 2016. 13 с.
21. РМГ 29–2013 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. М.: Стандартинформ, 2014. 83 с.
22. *Скутина А.В., Тереньев Г.И.* Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // *Измерительная техника.* 2011. № 9. С. 4.
23. *Shimolin A.J., Sobina A.V., Zyskin V.M.* Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: New measurement procedure implementation / 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon). Chelyabinsk, 2017. P. 311. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729> (дата обращения: 20.04.2023).
24. *Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., Böhlke J.K., Chesson L., Coplen T.B., Ding T., Dunn P.J.H., Gröning M., Holden N.E., Meijer H.A.J., Moossen H., Possolo A., Takahashi Y., Vogl J., Walczyk T., Wang J., Wieser M.E., Yoneda S., Zhu X.-K., Meija J.* Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2022. V. 94. № 5. P. 573. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
25. JCGM 100:2008 Evaluation of Measurement Data — Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (дата обращения 09.04.2023).
26. *Shimolin A., Sobina E., Tabatchikova T., Aparicio J.L.O., Manzano J.V.L., Borges P.P., de Santis Neves R., Sobral S.P., de Sena R.C., Osorio A.C.P., de Almeida M.D., Iglesias A., Lozano H., Ma L., Wu B., Naijie S., Tao Z., Jianying Z., Asakai T., Mariassy M., Uysal E., Liv L., Tunc M., Coskun F.G.* CCQM-K152 Final report: Assay of potassium iodate. A // *Metrologia.* 2020. V. 58. P. 38. DOI: 10.13140/RG.2.2.26310.09285
27. *Molloy J.L., Winchester M.R., Butle T.A., Possolo A.M., Rienitz O., Roethke A., Goerlitz V., de Sena R.C., Almeida M.D., Yang L., Methven B., Nadeau K., Arancibia P.R., Wu B., Tao Z., Snell J., Vogl J., Koenig M., Kotnala R. K., Swarupa Tripathy S., Elishian C., Ketrin R., Suzuki T., Okumu T.O., Yim Y.-H., Heo S.W., Min H.S., Han M.S., Lim Y., Manzano J.V.L., Regalado F.S., Torres M.R.A., Moya E.V., Buzoianu M., Sobina A., Zyskin V., Sobina E., Migal P., Linsky M., Can S.Z., Ari B., Goenaga Infante H.* CCQM-K143 Final report: Comparison of copper calibration solutions prepared by NMIs/Dis. // *Metrologia.* 2020. V. 58. Tech. Suppl. 08006. P. 38. DOI 10.1088/0026-1394/58/1A/08006

УДК 543.422;543-4;544.77

ТРЕУГОЛЬНЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ СЕРЕБРА КАК АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ В МЕТОДАХ ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2024 г. А. А. Фурлетов^а, *, В. В. Апяри^а, С. Г. Дмитриенко^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

* e-mail: aleksei_furletov@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.

После доработки 09.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Сферические наночастицы серебра стали классическими нанообъектами, обладающими выраженными оптическими характеристиками, что привлекает к ним значительное внимание исследователей в области молекулярной абсорбционной спектроскопии, тест-методов и других сферах аналитической химии. Тем не менее сильное влияние морфологии на спектральные особенности наночастиц серебра создает благоприятную основу для изучения объектов несферической морфологии. Одним из интересных примеров таких объектов являются треугольные нанопластины (ТНП). Их химические и спектральные особенности открывают обширные перспективы для исследований в области применения ТНП серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, дальнейшей интенсификации которых могут способствовать систематизация и обобщение основных сведений о вариантах получения и применения ТНП серебра в качестве аналитических реагентов. В статье, основывающейся на данных литературы и личном опыте авторов, представлена информация об основных способах синтеза этих нанообъектов, а также рассмотрены направления применения ТНП серебра и их композитных материалов в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Обсуждено влияние природы аналитов на характеристики их определения с помощью ТНП серебра, представлены примеры определения неорганических соединений и биологически активных органических веществ.

Ключевые слова: треугольные нанопластины, поверхностный плазмонный резонанс, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, нанокompозит, наночастица, оптический сенсор.

DOI: 10.31857/S0044450224010084, EDN: lcncxz

Наночастицы серебра и композитные материалы на их основе находят все более широкое применение в аналитической химии. Их используют для усиления аналитического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии, для придания каталитических и бактерицидных свойств материалам, а также при разработке различного рода сенсоров, среди которых важное место занимают оптические.

Необычные оптические свойства наночастиц серебра обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса: в спектрах поглощения и рассеяния металлических наночастиц присутствует широкая интенсивная полоса в видимой области, положение и форма которой сильно зависят от морфологии частиц и состояния их поверхностного слоя.

Основное число публикаций посвящено исследованию и применению в химическом анализе сферических наночастиц серебра и материалов на их основе. Значительно меньше работ посвящено синтезу и изучению анизотропных наночастиц серебра, в частности треугольных нанопластинок (рис. 1).

Из рисунка видно, что работ по ТНП серебра примерно в пять раз меньше, чем по сферическим наночастицам. В то же время можно заметить, что, начиная с 2020 г., работы, связанные с применением в аналитической химии ТНП серебра, интенсифицировались. Это может свидетельствовать о смещении интереса исследователей в сторону данных нанообъектов.

По-видимому, немаловажен вклад в эту тенденцию специфики химико-аналитических

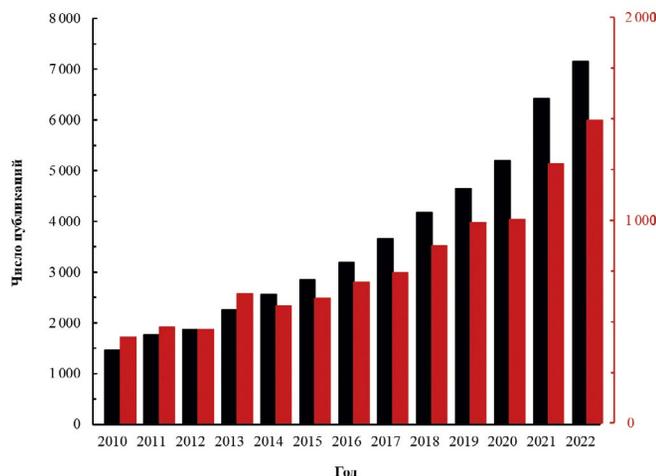


Рис. 1. Гистограмма, отражающая количество научных публикаций за период с 2010 г. по 2022 г. включительно, посвященных сферическим наночастицам серебра (■) и треугольным нанопластинам серебра (■). Поисковые запросы Science Direct: silver spherical и silver triangular соответственно.

характеристик ТНП, в частности оптических свойств. Особенности ТНП серебра, связанные с морфологией, могли бы сыграть решающую роль в разработке принципиально новых способов определения соединений. Высокая чувствительность этих наночастиц в отношении многих аналитов в сочетании с относительной простотой получения и нестандартными способами возникновения аналитического сигнала делают их перспективной альтернативой традиционным аналитическим реагентам.

Проявление аналитического сигнала в виде спектральных изменений в видимой области открывает широкие возможности применения ТНП серебра в сочетании с такими простыми, дешевыми и экономически эффективными методами химического анализа, как спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, цветометрия и визуальная колориметрия.

Данное сочетание, в свою очередь, создает хорошую основу для массового использования методик анализа с применением этих нанообъектов, в том числе людьми, не являющимися профессиональными химиками-аналитиками. В то же время невысокая стоимость и простота аналитических процедур с участием ТНП серебра могут быть эффективно использованы при реализации предварительного скрининга проб перед их детальным анализом высокоинформативными, но дорогостоящими методами, такими как, например, высокоэффективная жидкостная

хроматография с различными вариантами детектирования аналитического сигнала.

В нашей статье обсуждены основные способы синтеза треугольных нанопластинок серебра и рассмотрены направления их применения в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

СИНТЕЗ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА

Описано большое число способов синтеза наночастиц благородных металлов. Тем не менее наиболее удобным с точки зрения лабораторной практики следует считать химическое восстановление [1, 2]. Суть метода сводится к восстановлению ионов серебра(I) в присутствии стабилизатора, обеспечивающего агрегативную, морфологическую и химическую стабильность образующейся коллоидной системы. В роли стабилизаторов могут выступать органические молекулы [3], полимеры [4–7] или поверхностно-активные вещества [8, 9].

Если введение в систему избытка восстановителя нежелательно или стоит задача получения ТНП с высокой степенью монодисперсности, перспективным может оказаться фотохимический подход к синтезу. Он состоит в воздействии на раствор, содержащий сферические наночастицы серебра, электромагнитного излучения определенного спектрального диапазона. Путем подбора энергии источника электромагнитного излучения в процессе синтеза можно контролировать морфологию, размер и распределение по размерам образующихся наночастиц [10–14].

Известны также биологические и биохимические способы синтеза треугольных нанопластинок серебра. Они основаны на восстановлении ионов серебра(I) с помощью различных биологических систем или получаемых из них компонентов [15, 16]. Несмотря на то, что методы этой группы относятся к сфере “зеленой” химии, их не следует считать распространенными в лабораторной практике из-за сравнительной трудоемкости и относительно малой изученности.

Процесс образования наночастиц является достаточно сложным и включает в себя, как правило, ряд последовательных стадий: возникновение отдельных атомов, появление частиц-затравок (нуклеация), их рост до определенного размера и формирование наночастиц той или иной морфологии, что, как правило, контролируется

действием стабилизирующего агента или влиянием внешних условий (электромагнитного излучения определенного спектрального диапазона, ультразвука и др.).

Одновременно достигается стабилизация получившейся коллоидной системы [17]. Принципиальная схема синтеза треугольных нанопластинок серебра с использованием различных подходов представлена на рис. 2.

Геометрические параметры (длину ребра, толщину и радиус кривизны угла) и степень дисперсности образующихся ТНП серебра регулируют варьированием природы и концентрации стабилизатора, значения pH среды и/или интенсивности электромагнитного излучения, воздействующего на реакционную смесь.

Особенности и сравнительные характеристики основных групп методов синтеза треугольных нанопластинок серебра представлены в табл. 1. Рассмотрим некоторые особенности главных методов синтеза ТНП более детально.

Химическое восстановление. Предложенный в 1951 г. для получения наночастиц золота *метод Туркевича* (или *цитратный метод*) [18], как было показано позже, перспективен и для получения наночастиц серебра различной морфологии [19], в том числе ТНП. В качестве восстановителя и стабилизатора в этом методе используют цитрат натрия, который восстанавливает ионы серебра при нагревании в водном растворе. Цитратный метод позволяет получать наночастицы серебра различной морфологии с размерами от 30 до 200 нм [20–22].

Размер и морфология образующихся наночастиц сильно зависят от pH раствора. При $\text{pH} > 8.3$ восстановление ионов Ag^+ происходит сравнительно быстро, что объясняется выраженными восстановительными свойствами цитрат-ионов в щелочной среде. В этом случае наблюдается образование сферических и стержнеобразных наночастиц со средним размером 30–60 нм. При $\text{pH} < 6.1$ образующиеся наночастицы имеют тригонально-призматическую и гексагональную морфологию, что объясняется существенно более низкой скоростью восстановления ионов Ag^+ . При этом размер наночастиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, составляет 70–96 нм.

К достоинствам цитратного метода синтеза ТНП серебра следует отнести его простоту, низкую стоимость, экологическую безопасность и отсутствие необходимости вводить в реакционную смесь какие-либо дополнительные стабилизаторы. К недостаткам можно отнести трудности контроля морфологии, размеров и степени агрегации наночастиц, а также необходимость нагревания.

В настоящее время наиболее распространенным способом получения ТНП серебра как в гомогенных, так и в гетерогенных системах является *борогидридный метод*. В качестве восстановителя в нем используют тетрагидридоборат (борогидрид) натрия, NaBH_4 , а стабилизатором чаще всего является цитрат натрия. Для контроля морфологии и размеров наночастиц в систему добавляют пероксид водорода и дополнительный органический компонент-стабилизатор, например, поли(N-винил-2-пирролидон) [23–25].

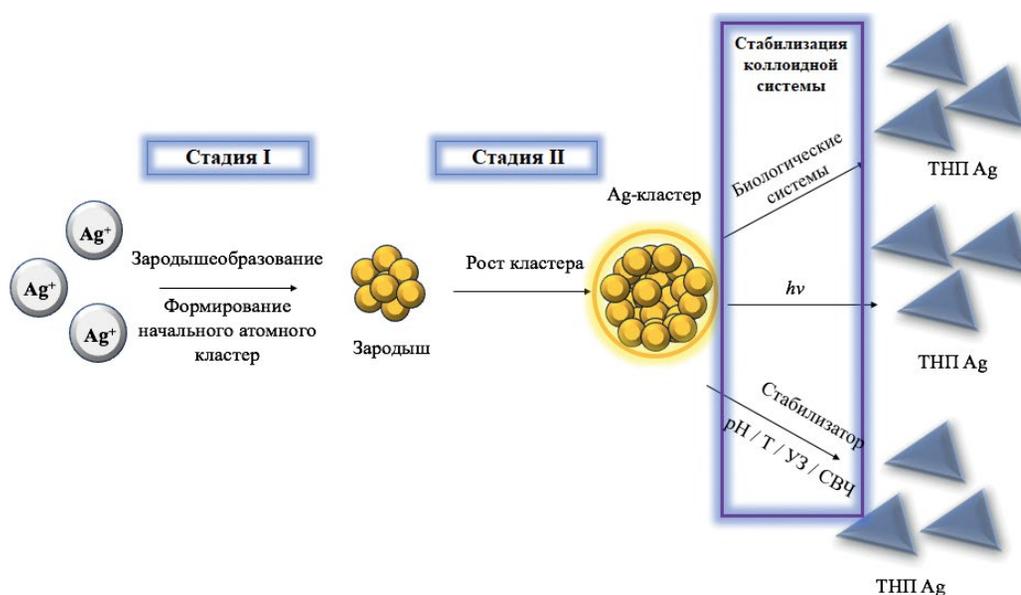


Рис. 2. Принципиальная схема синтеза треугольных нанопластинок серебра с использованием различных подходов.

Таблица 1. Особенности и сравнительные характеристики основных групп методов синтеза треугольных нанопластинок серебра

Группа методов	Особенности	Достоинства	Недостатки
Химическое восстановление	Ag ⁺ восстанавливают в присутствии стабилизатора, что приводит к образованию в растворе призматических наночастиц-затравок небольшого размера. Затем эти наночастицы выдерживают в маточном растворе при определенной температуре и значении pH, что приводит к формированию более крупных структур	Небольшая продолжительность синтеза, отсутствие необходимости применять сложное и дорогостоящее оборудование	Токсичность отдельных реагентов. Необходимость введения в систему восстановителя и других реагентов. Не очень высокая воспроизводимость геометрических параметров ТНП серебра. Наночастицы имеют полимодальное распределение по размерам
Фотохимические	На раствор, содержащий сферические нанокластеры или наночастицы серебра, воздействуют электромагнитным излучением определенного спектрального диапазона, в результате чего формируются анизотропные наночастицы	Высокий выход целевых наночастиц. В процессе синтеза можно контролировать размер и распределение по размерам образующихся наночастиц	Большая продолжительность синтеза, сложное оборудование, необходимость строгого контроля условий проведения синтеза
Биологические, биохимические	Основные подходы к синтезу связаны с восстановлением ионов серебра с помощью микроорганизмов, клеток растений и бактерий с использованием макромолекул пептидов, биополимеров и нуклеиновых кислот в качестве стабилизаторов	Отсутствие токсичных реагентов, потенциальная биосовместимость полученных наночастиц	Сравнительная сложность, трудоемкость и малая изученность методов

В отличие от цитратного метода, борогидридный синтез проводится при комнатной температуре и интенсивном перемешивании реакционной смеси. Толщина и, в меньшей степени, длина ребра образующихся ТНП серебра зависит от концентрации борогидрида натрия и изменяется от ~8 нм (при использовании 0.3 мМ NaBH₄) до ~4 нм (при использовании 0.8 мМ NaBH₄) [1].

Достоинствами борогидридного метода являются простота реализации, возможность варьирования в широких пределах природы модификатора наночастиц и параметров синтезируемых ТНП. В качестве недостатков можно отметить необходимость строгого контроля условий проведения реакции (прежде всего концентрации реагирующих веществ, скорости прибавления NaBH₄ и интенсивности перемешивания реакционной смеси),

а также относительно высокую токсичность борогидрида натрия и продуктов его окисления.

Фотохимические методы синтеза. Показано, что использование электромагнитного излучения с длиной волны от 400 до 750 нм позволяет получать ТНП серебра. Вероятно, роль электромагнитного излучения в данном случае заключается в иницировании образования небольших тригонально-призматических затравок, которые в процессе роста превращаются в более крупные наноструктуры [1].

Сферические наночастицы серебра могут быть также превращены в ТНП, что показано на примере облучения раствора, содержащего цитрат натрия и динатриевую соль бис(*n*-сульфатофенил)фенилфосфина [26].

Образовавшийся в ходе экспериментов коллоидный раствор содержал ТНП серебра с длиной ребра около 100 нм и максимумом полосы поглощения в ближней инфракрасной области ($\lambda_{\text{max}} \sim 825$ нм). Установлено, что основными интермедиатами при фотоиндуцированном образовании ТНП серебра являются наночастицы стержнеобразной и трапециевидной морфологии [10]. Распределение образующихся частиц по размерам зависит от степени монохроматичности электромагнитного излучения, падающего на реакционную систему, и длительности его воздействия [11].

В некоторых методах для получения ТНП серебра использовали ближнее ультрафиолетовое излучение с длиной волны от 200 до 400 нм. Показано, что в результате синтеза получают наноструктуры различной морфологии, в том числе ТНП [27]. Негативным аспектом использования УФ-излучения является сильный разогрев реакционной смеси, который приводит либо к агрегации, либо к фрагментации наночастиц.

Фотохимические методы синтеза ТНП серебра характеризуются надежностью и высоким выходом наночастиц. К другим достоинствам этой группы методов следует отнести простоту контроля процесса синтеза ТНП путем регулирования интенсивности источника излучения, возможность получения монодисперсных наночастиц и направленного синтеза ТНП с заданными геометрическими и спектральными характеристиками путем подбора оптимальной длины волны источника излучения. Недостатками фотохимических методов, сдерживающими их повсеместное применение, являются длительность синтеза, а также относительная сложность и высокая стоимость оборудования.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА

Известно, что оптические свойства металлических наночастиц значительно отличаются от свойств металлов в макроразмерном состоянии. В металлических наночастицах валентные электроны атомов делокализованы по всему объему кристаллической решетки. В результате в кристаллической решетке образуется так называемый электронный газ, при взаимодействии которого с переменным электромагнитным излучением на определенных частотах наблюдается эффект увеличения амплитуды колебаний электронов, выражающийся в появлении интенсивной и широкой полосы поглощения в видимой

области спектра. Описанный процесс называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ППР), а совместно колеблющиеся электроны – квазичастицами-плазмонами.

Поскольку между электронами и ядром существует кулоновская сила притяжения, электроны на поверхности способны совершать колебания относительно ядерной подсистемы. Частота этих колебаний определяется четырьмя факторами: электронной плотностью на поверхности наночастицы, эффективной массой электронов, величиной и формой распределения поверхностного заряда [28].

Коллективное колебание валентных электронов в двух направлениях называют дипольным плазмонным резонансом частицы, а в случае колебаний в четырех различных направлениях – квадрупольным плазмонным резонансом. Данные оптические явления описаны как для сферических наночастиц серебра, так и для ТНП [29–31].

На рис. 3 представлены оптические спектры поглощения водных растворов ТНП серебра с различной длиной ребра, в которых наблюдается интенсивная полоса ППР с максимумом, положение которого изменяется от 400 до 700 нм в зависимости от геометрических характеристик наночастиц [32].

Следует отметить, что для изотропных наночастиц серебра в спектрах поглощения наблюдается одна полоса поверхностного плазмонного резонанса. Для анизотропных наночастиц, к которым относятся ТНП серебра, различные ориентации по отношению к падающей электромагнитной волне неравноценны, что проявляется в возникновении дополнительных максимумов поглощения [33].

В случае синтеза ТНП методом химического восстановления оптические характеристики системы можно задать, варьируя концентрацию реагентов. Например, рис. 4 иллюстрирует значительное влияние на спектральные характеристики ТНП серебра концентрации используемого раствора NaBH_4 .

Увеличение концентрации NaBH_4 от 25 до 35 мМ приводит к возрастанию интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса в области 625 нм, что свидетельствует об увеличении выхода наночастиц при незначительных изменениях их геометрических параметров.

Дальнейшее повышение концентрации NaBH_4 до 100 мМ приводит к батохромному смещению полосы поверхностного плазмонного

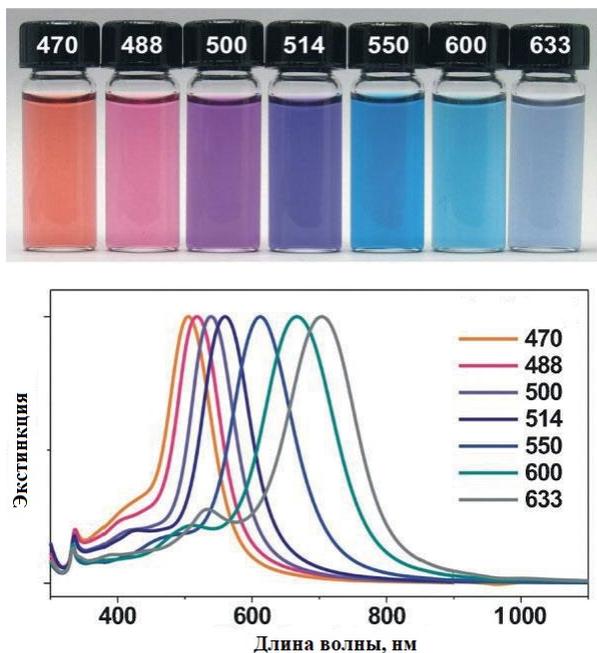


Рис. 3. Оптические спектры поглощения и соответствующие им растворы треугольных нанопластинок серебра с различной длиной ребра. Числа на крышках флаконов и спектрах соответствуют длине волны облучения (нм), которое было использовано для получения данных наночастиц [32].

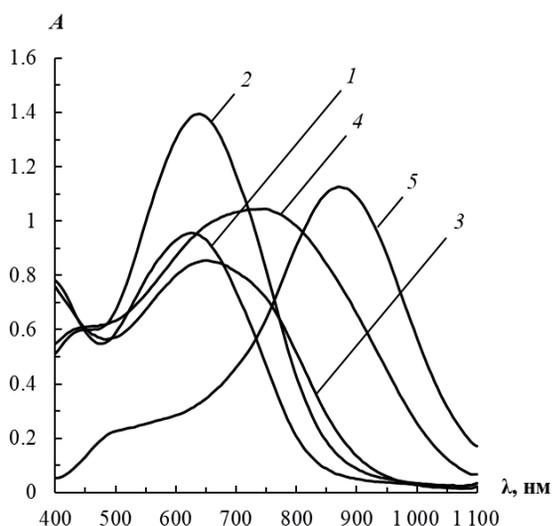


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов наночастиц серебра, полученных борогидридным методом. $c(\text{NaBH}_4)$, мМ: 25 (1), 35 (2), 45 (3), 70 (4), 100 (5); $c(\text{поли(N-винил-2-пирролидон)}) = 21$ мкМ.

резонанса в область 900 нм, что, вероятно, отвечает образованию ТНП серебра с большей длиной ребра. При использовании 45–70 мМ растворов NaBH_4 в спектрах поглощения наночастиц присутствует широкая полоса ($625 \text{ нм} < \lambda_{\text{max}} < 900 \text{ нм}$), отвечающая смеси ТНП серебра с

различными геометрическими и спектральными характеристиками.

Таким образом, изменение всего в три раза концентрации реактива, используемого при синтезе ТНП, приводит к спектральному сдвигу практически на 300 нм, что, безусловно, интересно с точки зрения получения нанореагентов с варьируемыми в широких пределах оптическими характеристиками, но в то же время доказывает необходимость строгого контроля условий синтеза.

Зависимость формы и положения полосы локализованного ППР ТНП серебра от величины диэлектрической проницаемости среды вблизи поверхности приводит к тому, что любое изменение в их окружении или состоянии поверхностного слоя приводит к изменению их оптических свойств [34, 35]. Благодаря этому ТНП серебра находят в последние годы все более широкое применение в химическом анализе, поскольку взаимодействие определяемых соединений с аквазолями и композитами ТНП серебра часто приводит к изменению интенсивности, положения максимума, а иногда и формы полосы локализованного ППР.

СТРАТЕГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Наличие широкой и интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра, устойчивость коллоидных растворов ТНП серебра и сильная зависимость их спектральных характеристик от геометрических параметров и степени агрегации наночастиц обуславливают возможность применения аналитических систем на основе ТНП серебра в спектрофотометрии.

Основные варианты использования ТНП серебра в спектрофотометрии можно разделить на четыре направления, которые основаны на окислении наночастиц, изменении степени их агрегации, геометрических параметров и формировании поверхностного слоя. Рассмотрим данные направления последовательно.

Определение веществ, вызывающих окисление наночастиц. В отличие от золота, традиционно используемого для получения плазмонных наночастиц, серебро является электрохимически активным металлом ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0.8 \text{ В}$) и относительно легко окисляется достаточно сильными окислителями, например, пероксидами [36, 37]. Показано, что при взаимодействии ТНП серебра

с пероксидом водорода и надуксусной кислотой уменьшается интенсивность полосы поверхностного плазмонного резонанса ТНП серебра, особенно в случае взаимодействия с надуксусной кислотой [38].

В случае *трет*-бутилгидропероксида, содержащего объемный *трет*-бутильный радикал, изменения проявляются в гораздо меньшей степени. При проведении экспериментов с *трет*-бутилпероксибензоатом и ди(*трет*-бутил)пероксидом, которые содержат в своих молекулах двузамещенную пероксогруппу и стерически объемные *трет*-бутильные радикалы, аналитический сигнал незначительно отличается от нуля (рис. 5).

Полученные данные указывают на то, что окислению наночастиц способствует уменьшение размеров заместителей в молекулах пероксидов и увеличение их электроноакцепторных свойств. По-видимому, механизм окисления ТНП серебра пероксидом водорода аналогичен описанному в работе [39] механизму взаимодействия со сферическими наночастицами серебра и включает в себя координацию пероксида водорода по вакантным орбитальным поверхностным атомам серебра и одноцентровое взаимодействие с формированием хемосорбированного пероксида.

Наблюдаемые спектральные изменения могут быть положены в основу спектрофотометрических способов определения пероксидов. В табл. 2 приведены выбранные условия и аналитические характеристики предложенного способа определения пероксида водорода, *трет*-бутилгидропероксида и надуксусной кислоты с помощью ТНП серебра.

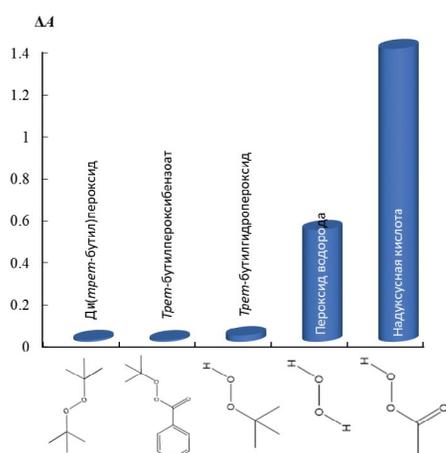


Рис. 5. Изменение оптической плотности растворов треугольных нанопластинок серебра в зависимости от природы пероксида. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{пероксид}) = 0.1 \text{ мМ}$, $\text{pH} 6$, $t = 10 \text{ мин}$ [38].

Наименьший предел обнаружения достигнут в случае надуксусной кислоты. Диапазоны определяемых содержаний во всех случаях составляют около одного порядка величины. Определению пероксида водорода не мешает тысячекратный избыток (по массе) катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ; анионов NO_3^- и CH_3COO^- , а также 50-кратный избыток катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} . Мешают определению (по массе) катионы Fe^{3+} (1:10), Ni^{2+} (1:10), Cr^{3+} (1:50); анионы Br^- (1:10), I^- (1:1).

Еще одним примером использования процессов окисления ТНП серебра в химическом анализе является определение ртути(II) [40]. Установлено, что при добавлении ртути(II) к ТНП серебра уже через несколько минут изменяется интенсивность их окраски. В спектрах поглощения наночастиц наблюдаются уменьшение интенсивности полосы ППР и ее гипсохромное смещение.

По аналогии с данными о взаимодействии ртути(II) со сферическими наночастицами серебра [41–43] можно предположить, что такие изменения связаны с окислением ТНП серебра ионами ртути(II). Предел обнаружения ртути(II) равен 22 мкг/л, диапазон определяемых содержаний составляет от 70 мкг/л до 1 мг/л.

Определение веществ, вызывающих агрегацию наночастиц. Процессы агрегации металлических наночастиц лежат в основе классического варианта детектирования аналитов, связывающихся с поверхностью металла и меняющих коллоидную стабильность системы [44]. К таким аналитам относят тиосоединения, образующие прочную связь с поверхностными атомами золота и серебра. Наличие тех или иных функциональных групп в составе аналита может существенно влиять на поверхностный заряд наночастиц и, следовательно, на аналитические характеристики способа определения.

Изучено взаимодействие ТНП серебра с рядом структурно родственных тиосоединений, различающихся природой и числом функциональных групп, а также формой существования в водном растворе [45]. Установлено, что при взаимодействии тиосоединений с ТНП серебра уменьшается интенсивность полосы ППР наночастиц и появляется полоса поглощения агрегатов ТНП в длинноволновой области спектра, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации тиосоединения в растворе.

Значительные изменения спектральных характеристик наблюдаются при взаимодействии наночастиц с цистеамином и 2-меркаптоэтанолом,

Таблица 2. Условия и аналитические характеристики способа определения пероксидов с помощью треугольных нанопластинок серебра ($c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$) [38]

Пероксид	Условия определения		Аналитические характеристики		
	t , мин	pH	Уравнение градуировочного графика (c , мМ)	c_{min} , мкМ	ДОС, мкМ
НУК	15	5–6	$\Delta A = 106.3c$ ($r^2 = 0.990$)	0.08	0.25–6
H_2O_2	10	5–7	$\Delta A = 5.696c$ ($r^2 = 0.991$)	1.6	5–60
m -БГП	20	5–7	$\Delta A = 0.376c$ ($r^2 = 0.990$)	24	72–600

Примечание: НУК – надуксусная кислота, m -БГП – *трет*-бутилгидропероксид, ДОС – диапазон определяемых содержаний.

в меньшей степени – с цистеином и 3-меркаптопропионовой кислотой (рис. 6). Вероятно, механизм взаимодействия ТНП серебра с тиосоединениями включает в себя хемосорбцию аналита по группе $-\text{SH}$ на поверхности наночастиц и последующую их агрегацию за счет образования межмолекулярных связей.

Предложен механизм агрегации ТНП серебра под воздействием цистеина [46]. Он включает в себя образование межмолекулярных водородных связей цистеин–цистеин между карбоксильной и протонированной аминогруппой двух разных молекул. Однако тот факт, что схожие агрегативные явления наблюдаются и в случае, когда в молекуле аналита отсутствуют карбоксильная (цистеамин), amino- (3-меркаптопропионовая кислота) или и та, и другая (2-меркаптоэтанол) группы, позволяет предположить, что механизм взаимодействия несколько иной и, вероятно, включает в себя участие цитрат-ионов на поверхности ТНП серебра.

Наблюдаемые спектральные изменения положены в основу способов спектрофотометрического определения органических тиосоединений. В качестве аналитического сигнала использовали уменьшение величины оптической плотности раствора в максимуме полосы ППР ТНП серебра (ΔA). В табл. 3 приведены аналитические характеристики способов. Разработанный способ определения цистеина применен для анализа биологически активных добавок, лекарственных препаратов и пивных дрожжей.

Определение веществ, вызывающих изменение геометрических параметров наночастиц. Значительное отличие оптических характеристик

ТНП по сравнению, например, со сферическими наночастицами серебра связано с их нетривиальной морфологией. О наличии веществ, вызывающих ее изменение, можно судить по возникающим спектральным эффектам, как правило, сводящимся к значительным смещениям полосы ППР и соответствующей смене цвета раствора.

Треугольные нанопластины серебра нашли применение для визуально-колориметрического

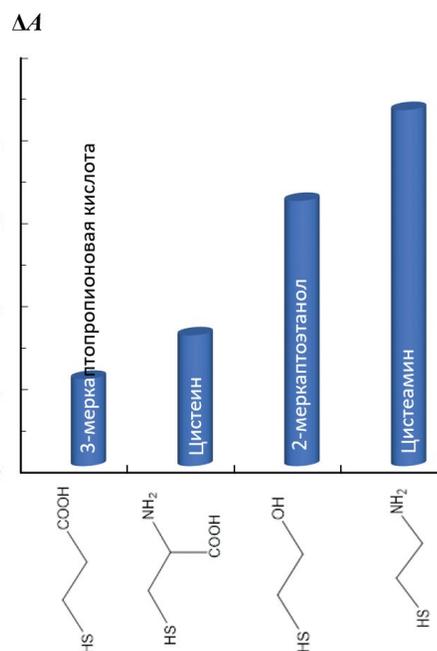


Рис. 6. Изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения треугольных нанопластинок серебра в зависимости от природы тиола. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{тиол}) = 0.10 \text{ мг/л}$, pH 5, $t = 15 \text{ мин}$ [45].

Таблица 3. Аналитические характеристики способа определения органических тиосоединений с помощью треугольных нанопластинок серебра ($c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $t = 15 \text{ мин}$, $\text{pH } 5.0$) [45]

Определяемое соединение	Уравнение градуировочного графика (c , мкМ)	c_{min} , мкМ	ДОС, мкМ	s_{r}^*
Цистеамин	$\Delta A = 0.566c$ ($r^2 = 0.993$)	0.03	0.08–1.3	0.03
2-Меркаптоэтанол	$\Delta A = 0.425c$ ($r^2 = 0.992$)	0.04	0.10–1.7	0.03
Цистеин	$\Delta A = 0.340c$ ($r^2 = 0.993$)	0.05	0.16–2.1	0.02
3-Меркаптопропионовая кислота	$\Delta A = 0.188c$ ($r^2 = 0.995$)	0.09	0.28–2.8	0.04

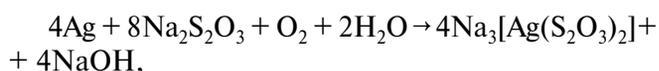
* Значения приведены для концентраций, соответствующих серединам градуировочных зависимостей.

и спектрофотометрического определения галогенид- и псевдогалогенид-ионов [47]. В работе [48] описан способ определения иодид-ионов с помощью немодифицированных ТНП серебра, которые получали борогидридным методом.

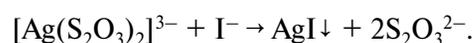
Установлено, что в присутствии иодида калия окраска раствора практически мгновенно изменяется с фиолетовой на желтую. При этом в спектре поглощения наночастиц уменьшается интенсивность полосы ППР при длине волны 558 нм и появляется новая полоса при 416 нм, амплитуда которой увеличивается при увеличении концентрации иодид-ионов в системе. Наблюдаемые спектральные изменения авторы работы объясняют изменением морфологии наночастиц серебра.

Острые углы ТНП серебра характеризуются высокой химической активностью и могут адсорбировать на своей поверхности иодид-ионы, имеющие высокое сродство к серебру. Вследствие этого форма наночастиц изменяется: острые углы ТНП становятся округлыми, и частицы как бы сплавляются. Благодаря контрастному изменению цвета раствора при введении в него иодид-ионов определение можно вести невооруженным глазом. Предел обнаружения иодид-ионов при визуальном-колориметрическом (ВК) определении достигает 0.1 мкМ, при спектрофотометрическом (СФ) определении — 8.8 нМ. Предложенный авторами работы подход успешно применен для определения содержания иодида в сушеных водорослях *Laminaria japonica Aresch.*

Интересный подход к определению иодид-ионов предложен авторами работы [49]. Использовали борогидридный метод для получения ТНП серебра, а в качестве модификатора наночастиц — тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Установлено, что при добавлении иодида калия к ТНП серебра в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит ингибирование описанного процесса “плавления” ТНП серебра под действием иодид-иона. Предположительно, механизм взаимодействия в этом случае заключается в следующем. Координационные ионы $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, которые образуются в результате протекания реакции



могут реагировать с добавляемыми в реакционную смесь иодид-ионами с образованием нерастворимого в водной среде иодида серебра(I):



Приведенная выше реакция протекает практически количественно, поскольку для нее значение $\lg K$ составляет 2.84. Образующийся AgI способен адсорбироваться и накапливаться на поверхности ТНП, что приводит к “заморозке” морфологии наночастиц и, соответственно, цвета раствора. Нижняя граница определяемых содержаний иодид-ионов в случае ВК-определения составляет 0.1 мкМ, в случае СФ-определения — 1.0 нМ. Диапазон определяемых содержаний

в случае СФ-определения составляет 1.0 нМ – 1.0 мкМ. Определению иодид-ионов не мешают сопоставимые количества Br^- , BrO_3^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , HCO_3^- , NO_3^- , SCN^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Предложенный авторами этой работы подход успешно применен для определения содержания иодида в сушеных водорослях.

Помимо неорганических ионов к изменению морфологии может приводить наличие в системе некоторых органических молекул. Так, изучено взаимодействие ТНП серебра с катехоламинами и их метаболитами [50]. Взаимодействие с адреналином и допамином сопровождается гипсохромным сдвигом полосы ППР и изменением цвета, в то время как при взаимодействии с гомованилиновой и ванилилминдальной кислотами уменьшается ее интенсивность (рис. 7). Аналитическим сигналом может служить соответственно изменение положения или интенсивности полосы поглощения.

Для установления особенностей влияния заместителей на этот процесс изучено взаимодействие ТНП серебра с рядом структурно родственных катехоламинам соединений. По полученным спектрам поглощения построена диаграмма в координатах $\Delta A - \Delta \lambda$ (рис. 8).

Как видно, смещение полосы поглощения максимально в том случае, если молекула определяемого соединения содержит катехольный фрагмент и электронодонорный заместитель в алифатической цепи. Если молекула содержит только один незамещенный фенольный гидроксил и электроноакцепторный заместитель в алифатической цепи, наблюдается преимущественно изменение интенсивности полосы поглощения. Высказано предположение, что в механизм взаимодействия катехоламинов с ТНП серебра вносят вклад два процесса – изменение морфологии ТНП, реализующееся преимущественно в присутствии соединений, содержащих катехольный фрагмент, и агрегация наночастиц, зависящая от природы заместителей в алифатической цепи.

Отмечено, что можно выделить два типа градуировочных кривых: линейную и S-образную. Линейные зависимости получены для адреналина и его метаболита ванилилминдальной кислоты. Для гомованилиновой кислоты получена градуировочная зависимость с двумя линейными участками. S-образные градуировочные зависимости наблюдаются для допамина и норадреналина.

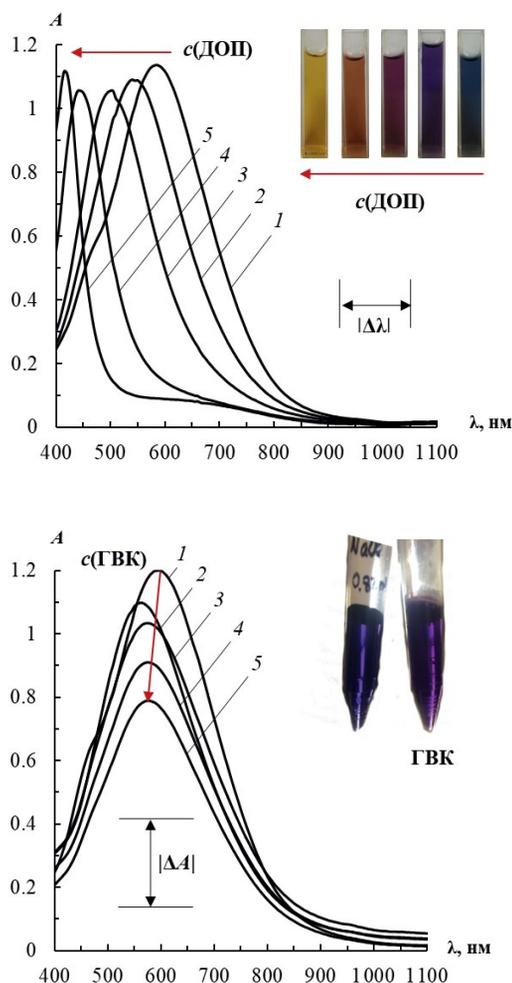


Рис. 7. Спектры поглощения треугольных нанопластинок серебра в присутствии допамина (ДОП) (а) и гомованилиновой кислоты (ГВК) (б). а: $c(\text{ДОП})$, мкМ: 0 (1), 140 (2), 160 (3), 180 (4), 200 (5); $c(\text{ТНП}) = 0.13 \text{ мМ Ag}$, pH 4.9, $t = 2 \text{ мин}$. б: $c(\text{ГВК})$, мкМ: 0 (1), 25 (2), 250 (3), 1 000 (4), 2 500 (5); $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, pH 4.6, $t = 10 \text{ мин}$. [50].

Самый низкий предел обнаружения ($c_{\text{min}} = 0.3 \text{ мкМ}$) достигнут для гомованилиновой кислоты. Для адреналина и метаболитов возможно определение в широком диапазоне концентраций на микромолярном уровне. Для допамина, напротив, диапазон определяемых содержаний крайне узкий (140–180 мкМ) и лежит в области высоких концентраций, что, однако, перспективно для реализации порогового теста, например, при контроле качества лекарственных препаратов [50].

Определение веществ, вызывающих формирование поверхностного слоя наночастиц. Способность ионов серебра к восстановлению в присутствии ряда веществ, прежде всего органических восстановителей, может быть использована для

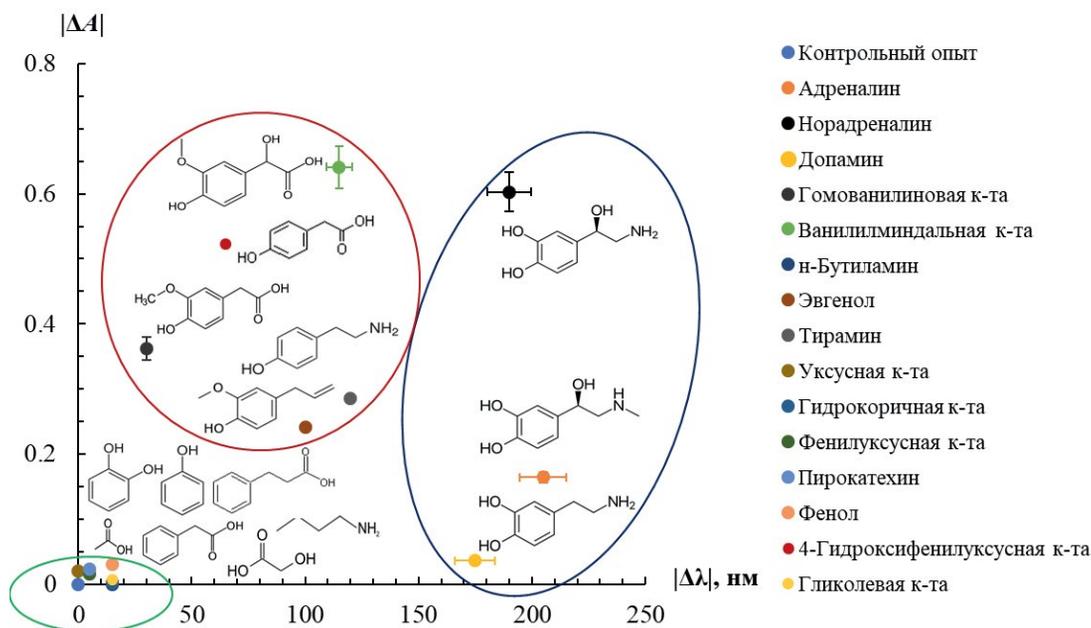


Рис. 8. Диаграмма изменения оптической плотности в максимуме полосы поверхностного плазмонного резонанса треугольных нанопластинок серебра ($|\Delta A|$) и величины ее гипсохромного сдвига ($|\Delta\lambda|$, нм) для ванилилиндральной кислоты (ВМК), гомованилиновой кислоты (ГВК), адреналина (АДР), норадреналина (НОР), допамина (ДОП) и ряда структурно родственных катехоламинам соединений. Положение каждого соединения на диаграмме отмечено маркером рядом с соответствующей формулой. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{ВМК}) = 80 \text{ мкМ}$, $c(\text{ГВК}) = 2\,500 \text{ мкМ}$, $c(\text{АДР}) = 70 \text{ мкМ}$, $c(\text{НОР}) = 250 \text{ мкМ}$, $c(\text{ДОП}) = 250 \text{ мкМ}$, $c(\text{соединение}) = 250 \text{ мкМ}$, $\text{pH } 5.0$, $t = 15 \text{ мин}$. [50].

формирования поверхностного слоя ТНП серебра. Поскольку оптические свойства наночастиц металлов зависят от их размера, укрупнение ТНП серебра в результате восстановления на их поверхности металла не может не отразиться на их спектральных характеристиках.

Изучено взаимодействие ТНП серебра с флавоноидами в присутствии AgNO_3 [51]. Показано, что оно сопровождается батохромным смещением и увеличением интенсивности полосы ППР наночастиц (рис. 9а). Помимо укрупнения ТНП наблюдается образование их агрегатов, существование которых подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии. В качестве аналитического сигнала можно использовать как величину ΔA , так и $\Delta\lambda$, зависимость которых от концентрации флавоноидов оказывается линейной (рис. 9б).

Более низкие пределы обнаружения и более широкий диапазон определяемых содержаний достигаются при использовании в качестве аналитического сигнала величины ΔA . Пределы обнаружения флавоноидов лежат на уровне 1–2 мкМ и увеличиваются в ряду морин < рутин = кверцетин < дигидрокверцетин. Верхняя граница диапазона определяемых содержаний

для всех изученных флавоноидов составляет 120 мкМ, $s_r = 0.03\text{--}0.04$.

Аналогичный подход предложен в работе [52] для спектрофотометрического определения L-аскорбиновой кислоты. Изучено влияние pH, времени взаимодействия, концентрации реагентов и посторонних соединений на величину аналитического сигнала. Предел обнаружения L-аскорбиновой кислоты в выбранных условиях равен 0.5 мг/л, диапазон определяемых содержаний составляет 1.7–60 мг/л. Предложенный в работе подход применен для определения L-аскорбиновой кислоты в листовом зеленом чае и яблочном соке.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА В СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Возможность получения композитных материалов с наночастицами металлов, обладающих специфическими оптическими свойствами, открывает путь к созданию новых твердофазных

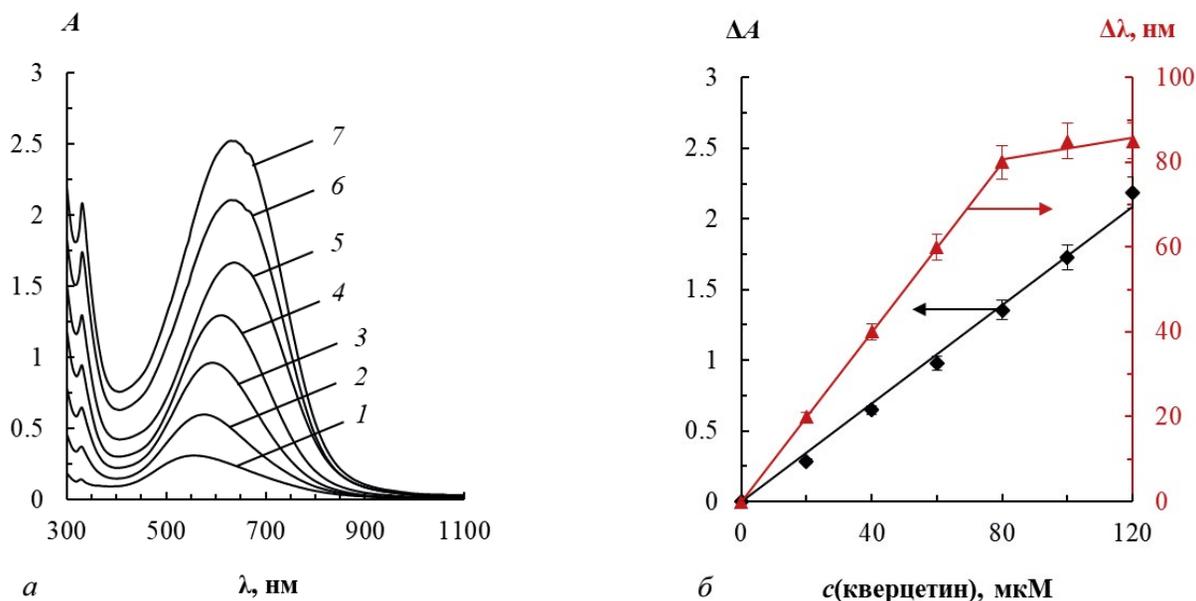


Рис. 9. а): Спектры поглощения треугольных нанопластинок серебра до (1) и после (2–7) взаимодействия с кверцетином в присутствии нитрата серебра(1); б): зависимости ΔA и $\Delta \lambda$ от концентрации кверцетина, соответствующие приведенным спектрам поглощения. c (кверцетин), μM : 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7); c (ТНП) = 0.04 мМ Ag, c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) = 80 μM , c (AgNO_3) = 0.20 мМ, pH 6.5, t = 20 мин [51].

аналитических реагентов на их основе. Использование таких реагентов сопряжено с возникновением аналитического сигнала в твердой фазе, поэтому наиболее целесообразно их сочетание с методами твердофазной спектроскопии, в частности со спектроскопией диффузного отражения.

В качестве носителей для получения твердофазных аналитических реагентов с наночастицами серебра можно использовать сорбенты различной природы – синтетические органические ионообменники, полимерные материалы, силикагели. Относительно недавно предложены новые композитные материалы на основе ТНП серебра, в которых в качестве носителей используются бумага [53–59] и пенополиуретаны на основе простых эфиров [60, 61].

Бумага в качестве матрицы для получения нанокompозитных материалов. Одна из важнейших задач аналитической химии – разработка простых, дешевых и экологически безопасных средств для оперативного внелабораторного анализа. Экономически и экологически оправданной стратегией в решении указанной задачи является нанесение химических реагентов на удобный в использовании носитель, например, бумажные тест-полоски [62–66].

Предложен способ получения композитных материалов на основе бумаги марки Whatman

Grade 113 и Whatman Grade 1 и ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(N -винил-2-пирролидоном) [53]. Нанокompозиты получали методом импрегнирования ТНП серебра на бумагу.

Показано, что импрегнирование позволяет добиться больших содержаний наночастиц в фазе нанокompозита по сравнению с сорбционным модифицированием, что позволяет работать с тонкими слоями материала. Одним из основных недостатков импрегнирования является неоднородность окраски получаемых нанокompозитов, влияние которой можно частично скомпенсировать, измеряя аналитический сигнал от разных участков такого композита и проводя его усреднение.

Показано также, что композитные материалы на основе бумаги и ТНП серебра сохраняют способность к ППР и могут быть использованы в роли резонансных систем химического анализа. Так, все они являются перспективными аналитическими формами для спектроскопии диффузного отражения и цветометрии.

В работе [54] предложен способ селективного определения хлорид-ионов Cl^- с использованием твердофазного аналитического реагента на основе реактивной индикаторной бумаги, модифицированной ТНП серебра. Предложенный

подход заключается в одновременном *in situ* превращении хлорид-ионов в молекулярный хлор и его динамической газовой экстракции с помощью устройства, представленного на рис. 10.

Детектирование хлора проводят с помощью бумажных тест-полосок, модифицированных ТНП серебра, с применением метода цифровой цветометрии. Применение динамической газовой экстракции позволяет значительно увеличить селективность определения хлорид-ионов [54, 55].

Предел обнаружения хлорид-ионов равен 0.04 мг/л, диапазон определяемых содержаний составляет 0.1–1.5 мг/л. Определению не мешают распространенные неорганические ионы в количествах, превосходящих содержание хлорид-ионов как минимум в 7×10^4 раз.

Вследствие очень высокой селективности предложенного способа возможно прямое определение хлоридов в фармацевтических препаратах, речной воде и томатном соке без предварительной пробоподготовки. Предложенный подход может быть применен для определения и других аналитов, которые могут быть превращены в летучие производные.

Пенополиуретаны в качестве матрицы для получения нанокомпозитных материалов. Пенополиуретаны – группа газонаполненных пластмасс на

основе полиуретанов, на 85–90% состоящих из газовой фазы. К полиуретанам, в свою очередь, относят гетероцепные полимеры, содержащие значительное количество уретановых групп, а также простые эфирные –O–, сложные эфирные –C(O)–O–, амидные –C(O)–NH– и мочевиные –NH–C(O)–NH₂ функциональные группы; ароматические и алифатические радикалы. Такое многообразие функциональных групп создает возможности для образования межмолекулярных связей различной энергии и природы [67].

Показана возможность получения композитных материалов на основе пенополиуретана и ТНП серебра путем сорбционного модифицирования полимера из водного коллоидного раствора наночастиц [60]. Полученный материал может быть использован в роли твердофазного аналитического реагента для определения ртути(II) [61].

В выбранных условиях оценены аналитические характеристики способа. Предел обнаружения составил 50 мкг/л. Показано, что увеличение объема анализируемого раствора в 20 раз приводит за счет эффекта концентрирования к уменьшению предела обнаружения с помощью нанокомпозита до 5 мкг/л, чего нельзя достичь с использованием ТНП серебра в растворе.

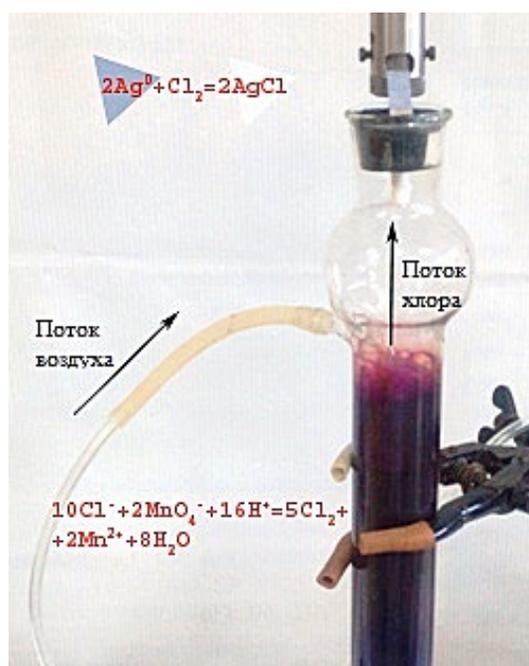
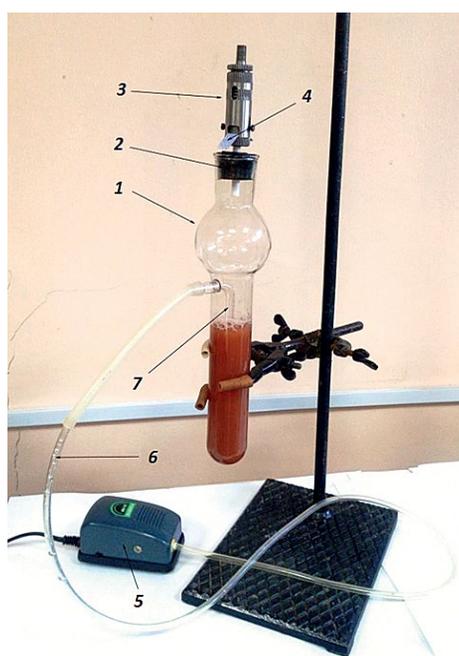


Рис. 10. Экспериментальная установка для проведения динамической газовой экстракции. 1 – стеклянный сосуд для анализируемого раствора (в данном случае – томатный сок); 2 – резиновая пробка; 3 – держатель для тест-полосок; 4 – бумажная тест-полоска; 5 – воздушный микрокомпрессор, 6 – полимерный шланг; 7 – стеклянный барботер (а). Схема одновременного *in situ* превращения хлорид-ионов в молекулярный хлор и его динамической газовой экстракции (б) [54].

В целом нанокompозиты проигрывают ТНП серебра в растворе по чувствительности. Однако их преимуществами являются более высокая селективность в присутствии неорганических ионов, удобство использования, отсутствие необходимости дозирования раствора реактива, простота детектирования сигнала с помощью дешевых и доступных бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как калибратор мониторов или цифровая фотокамера.

* * *

Треугольные нанопластины серебра зарекомендовали себя как особый тип наночастиц серебра, перспективный для методов оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Их главными преимуществами перед традиционными для этих методов сферическими наночастицами являются наличие полосы ППР в длинноволновой части видимого спектра, обеспечивающей глубокую синюю окраску, легко воспринимаемую визуально, возможность регулирования в широких пределах спектральных характеристик путем варьирования условий синтеза, высокая чувствительность к изменению их состояния, легкость морфологических трансформаций как особого типа аналитической реакции.

Основными процессами с участием ТНП серебра, приводящими к значительным спектральным изменениям, следует считать их окисление, агрегацию, морфологическую трансформацию и формирование поверхностного слоя. Опыт изучения этих процессов в присутствии веществ разной природы позволяет сделать вывод о высоком потенциале треугольных нанопластинок серебра для анализа методами спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения, цветометрии, в том числе цифровой, и визуальной колориметрии.

Исследование выполнено в рамках государственного задания тема № АААА-А21-121011990021-7 и при поддержке междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Millstone J.E., Hurst S.J., Métraux G.S., Cutler J.I., Mirkin C.A. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms // *Small*. 2009. V. 5. P. 646. DOI: 10.1002/sml.200801480
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Луничкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. С. 242. DOI: 10.1070/rc2008v077n03abeh003751
3. Haber J., Sokolov K. Synthesis of stable citrate-capped silver nanoprisms // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 10525. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01362
4. Métraux G.S., Mirkin C.A. Rapid thermal synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 412. DOI: 10.1002/adma.200401086
5. Wijaya Y.N., Kim J., Choi W.M., Park S.H., Kim M.H. A systematic study of triangular silver nanoplates: one-pot green synthesis, chemical stability, and sensing application // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 11705. DOI: 10.1039/c7nr03077k
6. Bahlol H.S., Foda M.F., Ma J., Han H. Robust synthesis of size-dispersal triangular silver nanoprisms via chemical reduction route and their cytotoxicity // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 674. DOI: 10.3390/nano9050674
7. Li K., Wu Q., Shan Y., Qiu S., Cui F., Lin Y., Chen Z., Guo C., Zheng T. Shape transformation of Ag nanoplates to triangular Ag nanoplates: Hydrogen peroxide is a magic reagent // *Integr. Ferroelectr.* 2016. V. 169. P. 22. DOI: 10.1080/10584587.2016.1162594
8. Yan Y., Chen K.-b., Li H.-r., Hong W., Hu X.-b., Xu Z. Capping effect of reducing agents and surfactants in synthesizing silver nanoplates // *T. Non-ferr. Metal. Soc.* 2014. V. 24. P. 3732. DOI: 10.1016/s1003-6326(14)63522-6
9. Hedge H., Santhosh C., Sinha R.K. Seed mediated synthesis of highly stable CTAB capped triangular silver nanoplates for LSPR sensing // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. Article 105075. DOI: 10.1088/2053-1591/ab3d8c
10. Zhu Y., Yang S., Cai J., Yu Y., Meng M., Li X. Metamorphosis-like photochemical growth route for silver nanoprisms synthesis via the unrevealed key intermediates of nanorods and nanotrapezoids // *J. Nanoparticle Res.* 2014. V. 16. Article 2652. DOI: 10.1007/s11051-014-2652-3
11. Lu Y., Zhang C., Hao R., Zhang D., Fu Y., Moeendarbari S., Pickering C.S., Hao Y., Liu Y. Morphological transformations of silver nanoparticles in seedless photochemical synthesis // *Mater. Res. Express*. 2016. V. 3. Article 055014. DOI: 10.1088/2053-1591/3/5/055014
12. Takeshima N., Sugawa K., Noguchi M., Tahara H., Jin S., Takase K., Otsuki J., Tamada K. Synthesis of Ag nanoprisms with precisely-tuned localized surface plasmon wavelengths by sequential irradiation of light of two different wavelengths // *Chem. Lett.* 2020. V. 49. P. 240. DOI: 10.1246/cl.190888
13. Condorelli M., Scardaci V., D'Urso L., Puglisi O., Fazio E., Compagnini G. Plasmon sensing and enhancement of laser prepared silver colloidal nanoplates // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 475. P. 633. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.265

14. *Bordenave M.D., Scarpettini A.F., Roldán M.V., Pellegrini N., Bragas A.V.* Plasmon-induced photochemical synthesis of silver triangular prisms and pentagonal bipyramids by illumination with light emitting diodes // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 100. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.061
15. *Gan P.P., Li S.F.Y.* Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2012. V. 11. P. 169. DOI: 10.1007/s11157-012-9278-7
16. *Singh P., Kim Y.-J., Zhang D., Yang D.-C.* Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms // *Trends Biotechnol.* 2016. V. 34. P. 588. DOI: 10.1016/j.tibtech.2016.02.006
17. *Rocha T.C.R., Winnischofer H., Westphal E., Zanchet D.* Formation kinetics of silver triangular nanoplates // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 2885. DOI: 10.1021/jp0660637
18. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. V. 11. P. 55. DOI: 10.1039/df9511100055
19. *Lee P.C., Meisel D.* Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 3391. DOI: 10.1021/j100214a025
20. *Pyatenko A., Yamaguchi M., Suzuki M.* Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 7910. DOI: 10.1021/jp071080x
21. *Pillai Z.S., Kamat P.V.* What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 945. DOI: 10.1021/jp037018r
22. *Dong X., Ji X., Wu H., Zhao L., Li J., Yang W.* Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 6573. DOI: 10.1021/jp900775b
23. *Терентьева Е.А., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 978. DOI: 10.7868/s0044450217110020
24. *Evanoff Jr. D.D., Chumanov G.* Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // *ChemPhysChem.* 2005. V. 6. P. 1221. DOI: 10.1002/cphc.200500113
25. *Xiong Y., Washio I., Chen J., Cai H., Li Z.-Y., Xia Y.* Poly(vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 8563. DOI: 10.1021/la061323x
26. *Jin R., Cao Y., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science.* 2001. V. 294. P. 1901. DOI: 10.1126/science.1066541
27. *Xie Z., Wang Z., Ke Y., Zha Z., Jiang C.* Nanosilver fabrication under the control of ligands containing pyridyl group in solution phase with photoreduction method // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. P. 686. DOI: 10.1246/cl.2003.686
28. *Homola J.* Present and future of surface plasmon resonance biosensors // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 377. P. 528. DOI: 10.1007/s00216-003-2101-0
29. *Yao H., Shiratsu T.* Multipolar surface magnetoplasmon resonances in triangular silver nanoprisms studied by MCD spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 761. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11216
30. *Wu C., Zhou X., Wei J.* Localized surface plasmon resonance of silver nanotriangles synthesized by a versatile solution reaction // *Nanoscale. Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 1058. DOI: 10.1186/s11671-015-1058-1
31. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 668. DOI: 10.1021/jp026731y
32. *Xue C., Mirkin C.A.* pH-switchable silver nanoprism growth pathways // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007. V. 46. P. 2036. DOI: 10.1002/anie.200604637
33. *Ajitha B., Reddy Y.A.K., Kim M.J., Jeon H.-J., Ahn C.W.* Superior catalytic activity of synthesized triangular silver nanoplates with optimized sizes and shapes // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 8289. DOI: 10.1039/c6cy01948j
34. *Shen J., Sun C., Wu X.* Silver nanoprisms-based Tb(III) fluorescence sensor for highly selective detection of dopamine // *Talanta.* 2017. V. 165. P. 369. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.12.073
35. *Sherry L.J., Jin R., Mirkin C.A., Schatz G.C., Van Duyne R.P.* Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms // *Nano. Lett.* 2006. V. 6. P. 2060. DOI: 10.1021/nl061286u
36. *Valenti L.E., Giacomelli C.E.* Stability of silver nanoparticles: agglomeration and oxidation in biological relevant conditions // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. Article 156. DOI: 10.1007/s11051-017-3860-4
37. *Apyari V.V., Terenteva E.A., Kolomnikova A.R., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Potentialities of differently-stabilized silver nanoparticles for spectrophotometric determination of peroxides // *Talanta.* 2019. V. 202. P. 51. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.04.056
38. *Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* A comparative study on the oxidation of label-free silver triangular nanoplates by peroxides: Main effects and sensing applications // *Sensors.* 2020. V. 20. P. 4832. DOI: 10.3390/s20174832
39. *Оленин А.Ю., Оленина Е.Г.* Спектрофотометрическое неферментативное определение пероксида водорода с использованием наночастиц серебра // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 187. DOI: 10.7868/s0044450217020098
40. *Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Треугольные нанопластины серебра в качестве спектрофотометрического

- реагента для определения ртути (II) // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. С. 1059. DOI: 10.7868/s0044450217120015
41. *Nidya M., Umadevi M., Rajkumar B.J.M.* Structural, morphological and optical studies of *L*-cysteine modified silver nanoparticles and its application as a probe for the selective colorimetric detection of Hg²⁺ // *Spectrochim. Acta A*. 2014. V. 133. P. 265. DOI: 10.1016/j.saa.2014.04.193
 42. *Farhadi K., Forough M., Molaie R., Hajizadeh S., Rafipour A.* Highly selective Hg²⁺ colorimetric sensor using green synthesized and unmodified silver nanoparticles // *Sens. Actuators. B: Chem*. 2012. V. 161. P. 880. DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.052
 43. *Jarujamrus P., Amatatongchai M., Thima A., Khongrangdee T., Mongkontong C.* Selective colorimetric sensors based on the monitoring of an unmodified silver nanoparticles (AgNPs) reduction for a simple and rapid determination of mercury // *Spectrochim. Acta A*. 2015. V. 142. P. 86. DOI: 10.1016/j.saa.2015.01.084
 44. *Vilela, D., González, M.C., Escarpa, A.* Sensing colorimetric approaches based on gold and silver nanoparticles aggregation: Chemical creativity behind the assay. A review // *Anal. Chim. Acta*. 2012. V. 751. P. 24. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.043
 45. *Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G.* Silver triangular nanoplates as a colorimetric probe for sensing thiols: Characterization in the interaction with structurally related thiols of different functionality // *Microchem. J*. 2019. V. 147. P. 979. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.023
 46. *Li Y., Li Z., Gao Y., Gong A., Zhang Y., Hosmane N.S., Shen Z., Wu A.* "Red-to-blue" colorimetric detection of cysteine via anti-etching of silver nanoprisms // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 10631. DOI: 10.1039/c4nr03309d
 47. *Jiang X.C., Yu A.B.* Silver nanoplates: A highly sensitive material toward inorganic anions // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4300. DOI: 10.1021/la7032252
 48. *Yang X.-H., Ling J., Peng J., Cao Q.-E., Ding Z.-T., Bian L.-C.* A colorimetric method for highly sensitive and accurate detection of iodide by finding the critical color in a color change process using silver triangular nanoplates // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 798. P. 74. DOI: 10.1016/j.aca.2013.08.037
 49. *Hou X., Chen S., Tang J., Xiong Y., Long Y.* Silver nanoplates-based colorimetric iodide recognition and sensing using sodium thiosulfate as a sensitizer // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 825. P. 57. DOI: 10.1016/j.aca.2014.03.038
 50. *Zaytsev V.D., Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Label-free silver triangular nanoplates for spectrophotometric determination of catecholamines and their metabolites // *Microchim. Acta*. 2020. V. 187. P. 610. DOI: 10.1007/s00604-020-04576-1
 51. *Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Fast and sensitive determination of bioflavonoids using a new analytical system based on label-free silver triangular nanoplates // *Sensors*. 2022. V. 22. P. 843. DOI: 10.3390/s22030843
 52. *Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г.* Перспективы использования аналитических систем на основе треугольных нанопластинок серебра для спектрофотометрического определения восстановителей // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. С. 911. DOI: 10.31857/s004445022210005x
 53. *Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В.* Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинами серебра для химического анализа // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2017. Т. 58. С. 170. DOI: 10.3103/s0027131417040022
 54. *Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction // *Sens. Actuators. B: Chem*. 2018. V. 256. P. 699. DOI: 10.1016/j.snb.2017.09.212
 55. *Apyari V.V., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine // *Talanta*. 2018. V. 176. P. 406. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.056
 56. *Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // *Microchem. J*. 2019. V. 145. P. 729. DOI: 10.1016/j.microc.2018.11.046
 57. *Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Bochenkov V.E., Starukhin A.S., Dmitrienko S.G.* Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds // *Microchim. Acta*. 2019. V. 186. P. 188. DOI: 10.1007/s00604-019-3300-5
 58. *Gorbunova M.O., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* A dynamic gas extraction-assisted paper-based method for colorimetric determination of bromides // *Anal. Methods*. 2020. V. 12. P. 587. DOI: 10.1039/c9ay02640a
 59. *Gorbunova M.O., Apyari V.V., Baulina A.A., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* An improved step-by-step airflow/paper-based colorimetric method for highly selective determination of halides in complex matrices // *Talanta*. 2020. V. 219. Article 121254. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121254
 60. *Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Толмачева В.В., Дмитриенко С.Г.* Сорбция треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане //

- Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 318. DOI: 10.1134/s0036024418020061
61. *Фурлетов А.А., Аняри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г.* Новый нанокompозитный материал на основе пенополиуретана и треугольных нанопластинок серебра в качестве твердофазного аналитического реагента для определения ртути (II) // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. С. 3. DOI: 10.1134/s199507801902006x
62. *Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э.* Индикаторный порошок с использованием метилового оранжевого для визуально-тестового определения свободного хлора в воде // Вода: химия и экология. 2014. Т. 69. С. 84.
63. *Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э.* Экстракционное визуально-тестовое и цветометрическое определение хлора в воде с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым // Вода: химия и экология. 2014. Т. 78. С. 76.
64. *Горбунова М.О., Абакумова Ю.В.* Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 95.
65. *Решетняк Е.А., Шевченко В.Н., Островская В.М., Бондаренко Я.А., Брылева Е.Ю.* Индикаторная бумага для контроля суммарного содержания тяжелых металлов в водных средах // Вода. Химия и экология. 2015. Т. 80. С. 65.
66. *Островская В.М., Середа В.В., Прокопенко О.А., Буряк А.К., Сергеев С.М., Столяров И.П.* Индикаторные трубки для определения антидетонационных присадок в автомобильных бензинах // Химия и технология топлив и масел. 2013. Т. 579. С. 49.
67. *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В.* Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.

УДК 543.544

МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТРИЦЫ НА МАГНИТНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Ю. В. Карсакова^а, Е. Н. Гончарова^б, Т. И. Тихомирова^{а, *}

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^б *ООО “НВЦ Агроветзащита”*

Игарский пр-д, 4, стр.2, Москва, 129329 Россия

** e-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 16.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Исследованы магнитные, сорбционные свойства и структурные характеристики гидрофобизированных кремнеземов (ХМК-С16), модифицированных наночастицами магнетита (МНЧ). Структурные характеристики ХМК при их модифицировании МНЧ, установленные методом низкотемпературной адсорбции азота, практически не изменяются, а сорбционные и магнитные свойства в наибольшей степени зависят от размера частиц сорбента. Установлена зависимость эффективности извлечения некоторых органических соединений на магнитных сорбентах от размера молекул сорбатов. Магнитный сорбент применен для пробоподготовки по способу QuEChERS при определении действующих веществ лекарственных средств и их метаболитов в почках животных методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированный кремнезем, наночастица, магнетит, магнитный сорбент.

DOI: 10.31857/S0044450224010099, **EDN:** lchgbp

Сорбционное извлечение различных соединений является одним из эффективных способов пробоподготовки в аналитической практике. В настоящее время получены новые сорбционные материалы, меняется технология проведения сорбционного процесса. Одно из развивающихся направлений – получение и использование магнитных наноматериалов, преимущественно магнетита (Fe_3O_4) и магнитных сорбентов на его основе.

Синтезировано большое число магнитных сорбентов, в основном это магнитные наночастицы с иммобилизованными на их поверхности различными неорганическими или органическими соединениями со структурой “ядро–оболочка” [1–3]. Особый интерес представляют магнитные нанокompозитные сорбенты, которые можно синтезировать относительно простыми способами:

инкапсулированием МНЧ в исходную матрицу или формированием МНЧ на поверхности сорбента.

Магнитные сорбенты сочетают сорбционные свойства исходных материалов с возможностью отделять сорбент от матричного раствора при помощи магнита. В зависимости от типа основной матрицы, занимающей большую часть объема нанокompозитного материала, применяют углеродсодержащие [4] или органополимерные магнитные сорбенты, например на основе сверхсшитого полистирола [5].

Разработан способ получения магнитных сорбентов на основе кремнеземов, химически модифицированных гексадецильными группами. Это коммерчески доступные сорбенты, которые эффективно извлекают многие органические соединения [6].

Отличительной особенностью этих сорбционных материалов является наличие образцов

с широким спектром структурных параметров матрицы: диаметр пор, площадь удельной поверхности, размер частиц. Перспективно использовать магнитные сорбенты для упрощения определения токсикантов, лекарственных средств или загрязнителей в сложных матрицах, используя возможность управлять перемещением сорбентов в двухфазных системах с помощью внешнего постоянного магнитного поля [7–11].

Цель работы состояла в изучении влияния структурных характеристик кремнеземной матрицы на магнитные и сорбционные свойства полученных магнитных сорбентов по отношению к различным органическим соединениям, а также установлению возможности применения этих сорбентов для определения действующих веществ лекарственных средств и их метаболитов в почках животных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и оборудование. В качестве сорбентов использовали кремнеземы, химически модифицированные гексадецильными группами (“БиоХимМак СТ”, Россия) и полученные на их основе магнитные сорбенты по методике, приведенной в работе [6].

Использовали спиртовые растворы пирена и нафталина (0.25 мг/мл, Sigma-Aldrich, США), водный раствор красителя “Желтый солнечный закат” FCF (1 г/л, Sigma-Aldrich, США). Также применяли растворы стандартов в метаноле с концентрацией 1 мг/мл: дифлубензурон (98%, TRC, Канада), дельтаметрин (99.7%, Dr. Ehrenstorfer, Германия), пиперонил бутоксид (95.8%, LGC, Великобритания), 4-хлорфенилмочевина (98%, TRC, Канада), дифлубензурон-Д4 (99%, Pharmaffiliates, Индия), дельтаметрин-Д5 (98%, TRC, Канада), пиперонил бутоксид-Д9 (96%, TRC, Канада).

Оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (“Аквилон”, Россия). Значения рН растворов контролировали на рН-метре-иономере “Эксперт 001” (“Эконикс-Эксперт”, Россия). Магнитную твердофазную экстракцию проводили на электромеханическом шейкере “Экрос-6500” (“Экросхим”, Россия). Магнитный сорбент отделяли от раствора, используя Nd–Fe–В магнит (20×20×20 мм). Удельную поверхность и характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 N

(Micromeritics, США). В работе использовали хромато-масс-спектрометр жидкостной LCMS-8050 (Shimadzu Corporation, Япония).

Методика сорбции в статическом режиме. В градуированные пробирки емк. 15 мл вносили раствор исследуемого вещества и разбавляли смесь водой до 10 мл. Измеряли оптическую плотность раствора до сорбции. Затем в полученный раствор помещали навеску сорбента (0.07 г). Перед внесением в раствор навеску сорбента обрабатывали небольшим количеством этанола (3–4 порции по 50 мкл). Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора декантацией (в случае магнитных сорбентов с помощью магнита). Распределение аналитов контролировали, определяя равновесную концентрацию в водной фазе спектрофотометрическим методом. Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

Ранее нами разработан способ модифицирования сорбентов на основе кремнезема путем сорбции МНЧ из метанола [6]. В выбранных условиях получены магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнеземов: ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (размер частиц 100–200 мкм) и ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ (размер частиц 7 мкм) с различными структурными параметрами (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства полученных сорбентов. Синтезированные сорбенты являются суперпарамагнитными. Намагниченность насыщения сорбентов, полученных в одинаковых условиях при соотношении по массе магнетит–сорбент (1:4), составила 0.8 э.м.е./г для сорбентов крупной фракции и 5.7 э.м.е./г для мелкозернистого сорбента. Определили, что при соотношении в диапазоне 1:30–1:5 содержание МНЧ значительно меньше, а сорбенты обладают менее выраженными магнитными свойствами, что затрудняет разделение фаз.

Магнитные свойства сорбентов зависят от содержания магнетита в фазе сорбента. Установлено, что при увеличении диаметра пор (от 10 до 50 нм) исходных гексадецильных силикагелей содержание железа незначительно уменьшается (от 0.49 до 0.43%), что связано, по-видимому, с уменьшением удельной поверхности матрицы [12]. Для сорбента мелкой фракции ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄

Таблица 1. Характеристики исходных и полученных магнитных сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм
ХМК-С ₁₆ -130, размер частиц 7μ	198	0.58	11.3
ХМК-С ₁₆ -130/Fe ₃ O ₄	183	0.52	11.4
ХМК-С ₁₆ -100, размер частиц 100–200μ	198	0.47	9.4
ХМК-С ₁₆ -100/Fe ₃ O ₄	191	0.45	9.4

содержание железа составляет 1.5%, т.е. в три раза больше. Присутствие железа на поверхности кремнеземных сорбентов подтверждали данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии; оно составило для одного из образцов сорбента ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ 0.45 мас. % (0.19 ат. %).

Методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP 2010 N исследовали пористую структуру и определили удельную поверхность исходных и магнитных сорбентов. Модифицирование магнетитом практически не приводит к изменению общей площади поверхности и удельного объема пор для сорбента крупной фракции ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄, для мелкодисперсного сорбента ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ эти величины уменьшаются незначительно (см. табл. 1).

Вероятно, наночастицы магнетита сорбируют только на внешней поверхности гранул. В этом случае содержание МНЧ и намагниченность насыщения больше для мелкодисперсного сорбента. Это объясняется более высокой сорбционной способностью мелкодисперсного сорбента за счет в 15–30 раз большего значения $S_{уд}$ (м²/г) внешней поверхности его гранул по сравнению с сорбентом крупной фракции (соотношение $S_{уд}$ сорбентов крупной и мелкой фракций пропорционально отношению радиусов гранул).

Из сравнения электронных микрофотографий (рис. 1) можно видеть, что МНЧ на поверхности сорбента присутствуют в виде агломератов, так как с учетом масштаба снимка размер частиц составляет не менее 1 мкм.

Таким образом, структурные параметры гидрофобизированных кремнеземов практически не меняются при их модифицировании магнетитом, а содержание МНЧ зависит в большей степени от размера частиц исходных сорбентов.

Сорбционные свойства магнитных сорбентов. Отличительной особенностью практически всех магнитных сорбентов является их ограниченное применение в области pH < 2, так как магнетит в этих условиях начинает растворяться. В работе [12] нами установлено, что магнитные

гидрофобизированные кремнеземы устойчивы в области pH 3–7, что создает определенные ограничения при их использовании для сорбционного концентрирования различных аналитов. Проведено сравнение сорбционной способности ХМК-С₁₆/Fe₃O₄ по отношению к пищевым красителям, фенолам и некоторым полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ). Определение этих соединений, отличающихся размерами молекул и гидрофобностью, является важной экологической задачей.

В работе [12] установлено, что сорбция пищевого красителя “Желтый солнечный закат” (ЖСЗ) в виде ассоциата с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) на магнитных сорбентах проходит медленнее и менее эффективно по сравнению с исходными сорбентами. Среди сорбентов крупной фракции наиболее эффективным оказался ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄, поэтому его выбрали для дальнейших исследований. Кроме того, он наиболее близок по структурным параметрам к мелкодисперсному сорбенту ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄, что позволяет изучить зависимость сорбции от размера частиц сорбента.

Установили, что размер частиц существенным образом влияет на сорбцию ЖСЗ (рис. 2). Как видно, сорбция на ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ проходит быстрее и более эффективно, чем на ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄, однако и в этом случае степень извлечения красителя на магнитном сорбенте ниже, чем на исходном.

Далее приведены степени извлечения (R , %) ЖСЗ на немагнитных (а) и магнитных (б) сорбентах ($m_c = 0.07$ г, $c_{кр} = 0.01$ г/л, $c_{ЦТАБ} = 4.6 \times 10^{-4}$ М, $V = 10.0$ мл, $t = 60$ мин.):

ХМК-С ₁₆ -130		ХМК-С ₁₆ -100	
90 (а)	75 (б)	90 (а)	65 (б)

Одно из возможных объяснений этого эффекта – большой размер молекулы ЖСЗ (площадь проекции молекулы ЖСЗ составляет 1.8 нм², а его ионного ассоциата с ЦТАБ – еще больше).

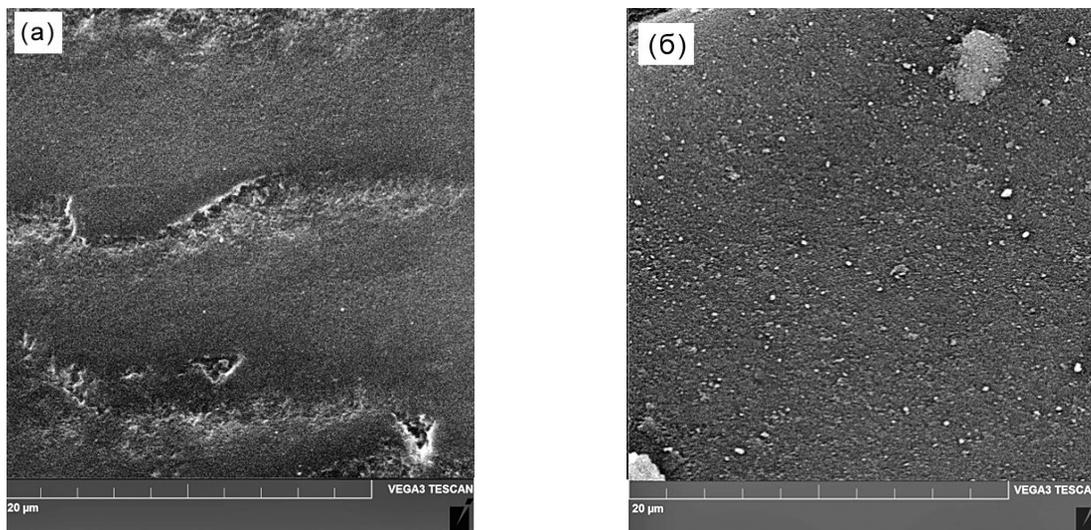


Рис. 1. Электронные микрофотографии ХМК-С₁₆-100 (а) и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (б).

Для проверки этого предположения изучили сорбцию пирена и нафталина, размеры молекул которых различаются (площадь проекции молекул пирена и нафталина составляет 2.0 и 1.4 нм² соответственно) на ХМК-С₁₆-100 и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄. Сорбция пирена на магнитном сорбенте менее эффективна по сравнению с исходным (рис. 3). По сравнению с пиреном разница в сорбционном выделении нафталина на этих сорбентах незначительна, что, вероятно, связано с меньшим (почти в два раза) размером молекулы нафталина.

Предположение о зависимости сорбции от размера молекул сорбатов подтверждается также результатами изучения сорбционной способности магнитных сорбентов по отношению к фенолу и его хлор- и нитропроизводным, у которых площадь проекции молекул составляет 0.2–0.7 нм². Установлено что сорбционная способность магнитного сорбента не отличается от исходного [13].

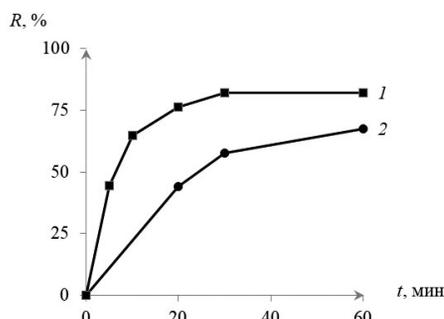


Рис. 2. Зависимость степени извлечения красителя “Желтый солнечный закат” на магнитных сорбентах ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ (1) и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (2) от времени контакта фаз. $V_{\text{в.ф.}} = 5$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,05$ г.

Таким образом, структурные характеристики ХМК при их модифицировании МНЧ, установленные методом низкотемпературной адсорбции азота, практически не изменяются, поэтому сорбционная способность магнитных сорбентов сохраняется по отношению к молекулам малого размера (площадь проекции сорбатов менее 1 нм²). Уменьшение сорбционной способности магнитных сорбентов для более крупных молекул может быть связано с частичной блокировкой пор сорбента наночастицами магнетита.

Определение дельтаметрина (ДМ), пипероил бутоксида (ПБО), дифлубензурана (ДФБ) и 4-хлорфенилмочевины (4-ХФМ) в почках животных. Гидрофобизированные кремнеземы используют не только для извлечения определяемого аналита, но и для очистки пробы от сопутствующих неполярных соединений методом QuEChERS. При этом определяемый компонент остается в органической фазе [14, 15]. Таким образом, возможно определение действующих веществ лекарственных препаратов в органах и тканях животных [10, 16, 17].

Изучили возможность применения магнитного сорбента ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ для определения лекарственных веществ (ЛВ) по методике [18], в которой используют сорбент Chromabond C₁₈. В табл. 2 приведены характеристики использованных сорбентов.

Для определения лекарственных препаратов в почках животных в полипропиленовую пробирку емк. 15 мл помещали 1.0 г предварительно измельченного образца почек и проводили экстракцию 2 мл ацетонитрила. Экстракт отделяли методом декантации. В полученный раствор добавляли 0.1 г сорбента. Определяемые аналиты

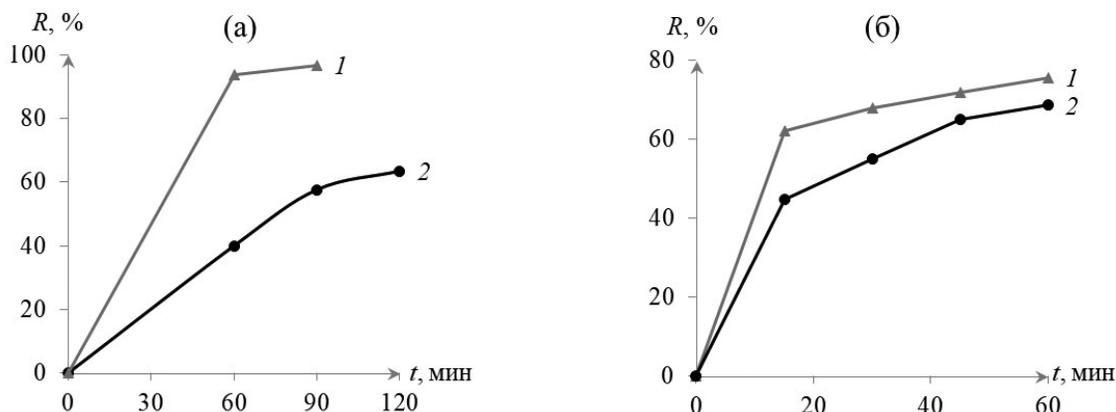


Рис 3. Зависимость сорбции ПАУ от времени контакта фаз на сорбентах ХМК- C_{16} -100 (1) и ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 (2). (а): Пирен: $m_{\text{сорбента}} = 10$ мг, 20%-ный водно-спиртовой раствор пирена ($c = 1.25$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $\lambda = 335$ нм); (б): Нафталин: $m_{\text{сорбента}} = 20$ мг, 1%-ный водно-спиртовой раствор нафталина. $c = 5 \times 10^{-5}$ М, $V = 10$ мл, $\lambda = 275$ нм.

оставались в ацетонитрильном экстракте, в то время как мешающие компоненты матрицы (например, жиры) удерживались на сорбенте.

Далее сорбент отделяли от раствора центрифугированием, магнитный сорбент — методом магнитной сепарации, супернатант фильтровали в вialу через шприцевый мембранный фильтр. Полученную пробу использовали для ВЭЖХ-МС/МС-анализа.

Условия: колонка ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×50 мм, 5 мкм); предколонка ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×12.5 мм, 5 мкм); подвижная фаза А — деионизованная вода; подвижная фаза Б — 5 мМ раствор формиата аммония в метаноле. Градиент: 0–0.5 мин. — 50% Б; 0.5–10 мин. — 100% Б, 10–13 мин. — 100% Б, 13–13.05 мин. — 0% Б, 13.05–19 мин. — 0% Б. Инъектируемый объем — 5 мкл, температура колонки — 30°C, скорость потока — 0.3 мл/мин.

Для построения градуировочных графиков с использованием референтного сорбента Chromabond C_{18} в образцы почек добавляли стандартные растворы ЛВ. Градуировочные зависимости

площади хроматографического пика от концентрации ЛВ линейны в диапазонах: 10–500 нг/г (ДФБ, ДМ, 4-ХФМ) и 1–50 нг/г (ПБО). Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 3.

Анализировали искусственные смеси ЛВ, добавленные в образцы почек, с использованием для очистки экстрактов магнитного сорбента ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 . Концентрации рассчитывали с помощью полученных градуировочных графиков. Результаты представлены в табл. 4. Хроматограмма смеси изученных ЛВ при использовании сорбента ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 приведена на рис. 4.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения магнитного сорбента в данном методе как альтернативу Chromabond- C_{18} без потери эффективности извлечения веществ. При этом упрощается и ускоряется стадия пробоподготовки, так как в случае Chromabond- C_{18} для отделения сорбента применяют центрифугирование в течение 15 мин. при 4 500 об/мин, в то время как при использовании магнитного сорбента разделение фаз происходит в течение 1 мин. и не требуется специальное оборудование.

Таблица 2. Характеристики гидрофобизированных кремнеземных сорбентов, используемых в методе QuEChERS

Характеристика	Chromabond C_{18}	ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4
$S_{\text{уд}}$, m^2/g	500	191
Размер пор, нм	6.0	9.4
$\omega(C)$, %	14–15	16.5
$\omega(Fe)$, %	—	0.45

Таблица 3. Уравнения градуировочных зависимостей площади хроматографического пика от концентрации (нг/г) лекарственного вещества в почках

Действующее вещество	Наиболее интенсивный MRM-переход Q1/Q3	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон линейности, нг/г	R^2
Дифлурбензурон (ДФБ)	311.00 > 158.10 (+)	$y = 0.22x + 0.30$	10–500	0.992
Дельтаметрин (ДМ)	523.20 > 280.90 (+)	$y = 0.03x + 0.03$	10–500	0.995
Пиперонилбутоксид (ПБО)	356.20 > 149.10 (+)	$y = 0.06x + 0.004$	1–50	0.995
4-Хлорфенилмочевина (4-ХФМ)*	169.00 > 126.00 (–)	$y = 1\,850.x + 2680$	10–500	0.987

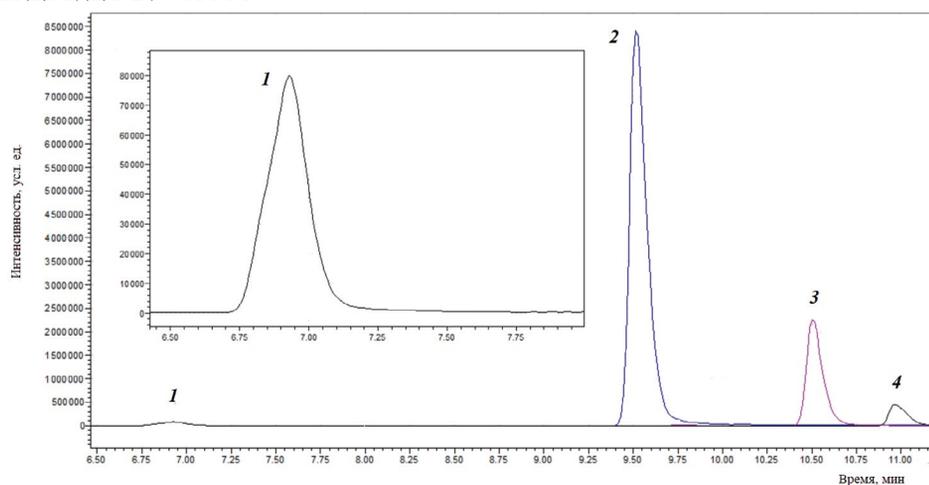
* Градуировочная зависимость получена без использования внутреннего стандарта.

Таблица 4. Результаты (нг/г) совместного определения дифлурбензурана (ДФБ), дельтаметрина (ДМ), пиперонилбутоксида (ПБО), 4-хлорфенилмочевины (4-ХФМ) в почках животных ($n = 3$, $P = 0.95$)

Соединение	Найдено (введено)		
	Найдено	Введено	Введено
ДФБ	52±4 (50)	104±6 (100)	192±11 (200)
ДМ	51±3 (50)	105±6 (100)	190±10 (200)
4-ХФМ*	53±4 (50)	102±7 (100)	195±10 (200)
ПБО	5.2±0.5 (5)	10.7±0.9 (10)	19±3 (20)

* Определение без использования внутреннего стандарта.

Примечание: при определении действующих веществ без введения в исходную матрицу определяемые концентрации в матрице были ниже уровня нижнего предела количественного определения: 1 нг/мл – для ПБО, 10 нг/мл – для ДМ, ДФБ, 4-ХФМ.


Рис. 4. Хроматограмма лекарственных веществ при использовании для стадии пробоподготовки ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄: 1 – 4-хлорфенилмочевина (500 нг/г), 2 – дифлурбензурон (500 нг/г), 3 – пиперонил бутоксид (50 нг/г), 4 – дельтаметрин (500 нг/г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen J., Zhu X. Magnetic solid phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples // Food Chem. 2016. V. 200. P. 10. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.01.002
- Roto R., Yusran, Kuncaka A. Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption //

- Appl. Surf. Sci. 2016. V. 377. P. 30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.099
3. Liu J., Su Z., Xu Q., Shi Y., Wu D., Li L., Wu Y., Li G.. Facile synthesis of boric acid-functionalized magnetic covalent organic frameworks and application to magnetic solid-phase extraction of trace endocrine disrupting compounds from meat samples // *Food Chem.* 2023. V. 399. Article 133843. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133843
 4. Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Шилкина Н.Н., Митина А.А., Колесникова А.М. Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 11. С. 1642. DOI:10.1134/S0044461818110154
 5. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination // *Talanta.* 2016. V. 152. P. 203. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.02.010
 6. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И. Магнитные сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов: получение и свойства // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2018. Т. 18. С. 845. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/612
 7. Varela-Martínez D.A. González-Sálamo J., González-Curbelo M.Á., Hernández-Borges J. Ch. 14. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) extraction / *Liquid-Phase Extraction* / Ed. Poole C.F. Elsevier, 2020. P. 399. DOI: 10.1016/b978-0-12-816911-7.00014-1
 8. Chen M., Chen L., Pan L., Liu R., Guo J., Fan M., Wang X., Liu H., Liu S. Simultaneous analysis of multiple pesticide residues in tobacco by magnetic carbon composite-based QuEChERS method and liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2022. V. 1668. Article 462913. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.462913
 9. Xiong X., Li D., Du Z., Xiong C., Jiang H. Magnetic solid-phase extraction modified Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe method combined with pre-column derivatization and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of estrogens and estrogen mimics in pork and chicken samples // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1622. Article 461137. DOI:10.1016/j.chroma.2020.461137
 10. Islas G., Ibarra I.S., Hernandez P., Miranda J.M., Cepeda A. Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: A review // *Int. J. Anal. Chem.* 2017. V. 2017. Article 8215271. DOI: 10.1155/2017/8215271
 11. Hubetska T.S., Kobylinska N.G., Menendez J.R.G. Application of hydrophobic magnetic nanoparticles as cleanup adsorbents for pesticide residue analysis in fruit, vegetable, and various soil samples // *J. Agric. Food Chem.* 2020. V. 68. P. 13550. DOI:10.1021/acs.jafc.0c00601/
 12. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Синтез и исследование свойств магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнеземов // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* 2020. Т. 61. С. 369. (Karsakova I.V., Tikhomirova T.I., Tsyisin G.I. Synthesis and study of the properties of magnetic adsorbents based on hydrophobized silica // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2020. V. 75. P. 293.) DOI: 10.3103/S0027131420050041
 13. Карсакова Ю.В., Фролова А.И., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Определение фенолов методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии с предварительным сорбционным концентрированием на магнитном гидрофобизированном кремнеземе // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. С. 1080. DOI: 10.31857/S0044450222100073 (Karsakova Iu.V., Frolova A.I., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I. Determination of phenols by liquid chromatography-mass spectrometry with sorption preconcentration on magnetic hydrophobized silica // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. P. 1540. DOI: 10.1134/S1061934822100070).
 14. Perestrelo R., Silva P., Porto-Figueira P., Pereira J.A.M., Silva C., Medina S., Câmara J.S. QuEChERS – Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends // *Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1070. P. 1. DOI:10.1016/j.aca.2019.02.036
 15. Xu J., Yang M., Wang Y., Yang Y., Tu F., Yi J., Chen D. Multiresidue analysis of 15 antibiotics in honey using modified QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 103. Article 104120. DOI:10.1016/j.jfca.2021.104120
 16. Xu X., Xu X., Han M., Qiu S., Hou X. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS // *Food Chem.* 2018. V. 276. P. 419. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.10.051
 17. Chen D., Xu Q., Lu Y., Mao Y., Yang Y., Tu F., Yang Z. The QuEChERS method coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of diuretics in animal-derived foods // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 101. Article 103965. DOI:10.1016/j.jfca.2021.103965
 18. Гончарова Е.Н., Карсакова Ю.В., Брыскина Д.Э., Козлов С.В., Уша Б.В., Селимов Р.Н., Комаров А.А., Енганшев С.В. Определение 4-хлорфенилмочевины в тканях животных / *Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы: м-лы науч. конф. М., 2021. С. 128.*

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№0110234 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати xx.xx.2024 г.	Дата выхода в свет: xx.xx.2024	Формат 60 × 88 ¹ / ₈ .	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.
	Тираж экз. Зак.	Бесплатно		

Учредители: Российская академия наук
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

16+

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США и Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика