

Том 78, Номер 5

ISSN 0044-4502

Май 2023



ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 5, 2023

ОБЗОРЫ

Некоторые перспективы развития методов анализа высокочистых летучих веществ

*А. Ю. Созин, В. А. Крылов, О. Ю. Чернова, Т. Г. Сорочкина,
А. Д. Буланов, А. П. Котков*

387

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Сравнительное изучение динамического фракционирования редкоземельных элементов в почвах с использованием вращающейся спиральной колонки и микроколонки

*Ю. Н. Шатрова, Р. Х. Дженлода, Н. Н. Федюнина,
В. К. Карандашев, П. С. Федотов*

396

Химическое окисление и характеристика углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах

*В. Е. Огнев, А. О. Хлуднева, Е. А. Захарченко, А. В. Жилкина, Д. Н. Догадкин,
В. И. Казин, Д. А. Тюрин, И. Н. Громяк, В. П. Колотов*

405

Концентрирование ионов цинка, кадмия и ртути(II) полимерным модифицированным сорбентом на основе высокоосновного анионита АРА-8П и производного роданина

С. М. Увайсова, М. А. Бабуев, У. М. Дамыров

420

Применение магнитного сорбента на основе сверхсшитого полистирола в сочетании с газовой хроматографией-масс-спектрометрией для определения хлорфенолов в рыбе пресноводного водоема

А. С. Губин, П. Т. Суханов, А. А. Кушнир

427

Новые многофункциональные сорбенты для ВЭЖХ на основе различных матриц, модифицированных эремоницином

*Н. Ю. Чикурова, Д. С. Просунцова, А. Н. Ставрианиди, С. М. Староверов,
И. А. Ананьева, А. Д. Смоленков, А. В. Чернобровкина*

438

Математическая оценка суммарной стандартной неопределенности измерений при использовании градуировки по отношениям концентраций в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

С. Н. Романов

451

Определение матричного состава стекол системы Ga–Ge–Te–I методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

И. И. Евдокимов, А. Е. Курганова, А. П. Вельмузов

461

Сравнение метода “пик/фон” и эмпирической корректировки результатов при электронно-зондовом энергодисперсионном количественном анализе порошковых материалов

Д. Э. Пухов

469

УДК 543.5:543.4:546.1

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. А. Ю. Созин^{а, *}, В. А. Крылов^б, О. Ю. Чернова^а, Т. Г. Сорочкина^а,
А. Д. Буланов^а, А. П. Котков^с

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603600 Россия

^сАО НПП “Салют”
ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 16.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Обзор посвящен рассмотрению перспектив и направлений развития методов и подходов к анализу высокочистых технических газов, летучих гидридов, хлоридов, фторидов, элементоорганических соединений с природным и изотопно обогащенным составом. Проанализированы известные на сегодняшний день возможности определения в них примесей с применением методов масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: высокочистое летучее вещество, анализ, примеси, концентрация, предел обнаружения.

DOI: 10.31857/S0044450223050158, **EDN:** MIXIYF

Развитие высокотехнологичных и наукоемких отраслей, таких как микроэлектроника, полупроводниковая, лазерная техника, фотоника, во многом базируется на использовании функциональных устройств, выполненных на основе высокочистых летучих веществ. Наибольшее применение получили летучие хлориды (SiCl_4 , GeCl_4 , PCl_3 , POCl_3 , AsCl_3 , BCl_3 и др.), фториды (SiF_4 , GeF_4 , BF_3 , SF_6 и др.), гидриды (GeH_4 , SiH_4 , AsH_3 , PH_3 , H_2S и др.) с природным и изотопно обогащенным составом, технические газы (He , N_2 , Ar , O_2 , H_2 , Xe , Kr), металлоорганические соединения ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и др.). Негативное влияние на функциональные свойства получаемых из летучих веществ материалов оказывают присутствующие в них примеси. С появлением новых научных направлений и высокотехнологичных разработок, связанных, например, с созданием квантового компьютера, полупроводниковых приборов, с развитием изотопной инженерии и материалов на основе изотопно обогащенных веществ, требования к чистоте используемых для их получения веществ непрерывно растут, что приводит к повышению требований к способам их анализа.

В табл. 1 и 2 в качестве примера приведены данные фирмы “Matheson Tri-gas Inc [1]. Видно, как менялись требования к чистоте некоторых веществ за период с 1993 до 2022 гг. Концентрации ряда примесей, по которым аттестуются эти вещества, изменились в 2–5 раз, а также расширился список нормируемых веществ.

В современных паспортных данных фторидов, гидридов, хлоридов, технических газов указаны примеси с концентрациями, не превышающими 10^{-7} – $10^{-4}\%$, что не всегда достаточно для их потребителей [1, 3–5]. Максимальные требования к чистоте веществ и материалов предъявляют различные разделы современной физики. Так, физика полупроводниковых материалов определяет допустимое содержание в них атомов электроактивных примесей на уровне, не превышающем 10^{-10} – $10^{-8}\%$, а теоретически предсказываемый предел их влияния на отдельные свойства составляет $10^{-15}\%$ [6]. Такие примеси могут поступать в вещества различными путями, в том числе в виде их летучих соединений, которые необходимо контролировать.

Обработка методами математической статистики [7] данных по примесному составу образцов постоянно действующей выставки-коллекции ве-

Таблица 1. Концентрации (об.%) нормируемых примесей в BCl_3 производства “Matheson Tri-gas Inc.” (США) [1, 2]

Примесь	1993 г.	2022 г.
O_2	$<1 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-5}$
N_2	$<4 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-5}$
CO_2	$<2 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-5}$
CO	$<5 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-5}$
CH_4	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$
POCl_2	—	$<1 \times 10^{-5}$
HCl	—	$<1 \times 10^{-4}$
SiCl_4	—	$<2 \times 10^{-4}$

Таблица 2. Концентрации (об.%) нормируемых примесей в AsH_3 производства “Matheson Tri-gas Inc.” (США) [1, 2]

Примесь	1993 г.	2022 г.
H_2O	3.5×10^{-5}	$<1 \times 10^{-5}$
N_2	2.5×10^{-5}	$<5 \times 10^{-6}$
O_2	$<4 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$
CO_2	$<4 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
CO	$<1 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_1\text{—C}_2$	$<5 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$
$\text{C}_3\text{—C}_5$	—	$<5 \times 10^{-6}$
Ar	—	$<2 \times 10^{-6}$
GeH_4	$<5 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
H_2S	$<5 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$
SiH_4	—	$<1 \times 10^{-6}$
PH_3	$<5 \times 10^{-6}$	$<2.5 \times 10^{-6}$
COS	—	$<2.5 \times 10^{-6}$
N_2O	—	$<2 \times 10^{-6}$

ществ особой чистоты показала, что в наиболее чистых летучих веществах с аттестованными значениями концентраций примесей на уровне 10^{-7} – $10^{-6}\%$ возможно присутствие еще довольно большого числа примесей с более низким содержанием [8]. Определение их на более низком уровне является сложной задачей, которая пока остается нерешенной.

Таким образом, для обеспечения современных требований науки в области получения и использования чистых материалов актуальным направлением является развитие методов и подходов к высокочувствительному анализу летучих веществ.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению перспектив развития методов анализа высокочистых летучих веществ.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Летучие вещества, такие как гидриды, фториды, хлориды, элементоорганические соединения, в большинстве случаев представляют собой высококорреакционные, агрессивные и токсичные соединения. Определение в них примесей является сложной задачей, требующей комплексного решения вопросов, связанных с обеспечением представительного пробоотбора и хранения образцов, выбором химически инертных конструкционных и вспомогательных материалов аналитического оборудования, дозированием их в аналитические приборы, учетом высокой реакционной активности вещества-основы и примесей, наличием образцов сравнения реакционно-активных веществ, идентификацией действительных примесей и установлением ложных [9]. Многие вопросы, связанные с улучшением чувствительности анализа, напрямую зависят от успешного решения данных задач. Подробное рассмотрение и примеры их реализации приводятся в работах [6, 9–14].

Актуальной задачей является контроль правильности результатов анализа высокочистых реакционно-активных веществ. Для этого наиболее часто используют подходы, связанные с варьированием величины навески образца и применением метода добавок [6, 10, 15]. Надежным методом является использование стандартных образцов состава. Однако в настоящее время они в основном выпускаются для анализа постоянных газов.

Для анализа двухфазных систем перспективен метод, основанный на сравнении экспериментальных и табличных данных по распределению примеси между жидкой и паровой фазами [16]. Внешний контроль является наиболее надежным методом подтверждения правильности анализа. Он позволяет выявить несовпадение модели анализа и реального процесса. Для этого наиболее перспективным является проведение межлабораторного анализа. Но пока для анализа высокочистых веществ такой подход применяется очень редко [6].

Представляют интерес сведения о химической устойчивости примесей при хранении высокочистых веществ. Изменение примесного состава может существенно влиять на результаты аттестации веществ и на качество получаемых из них материалов. Данные, касающиеся поведения примесей при хранении летучих соединений, немногочисленны [10, 17], и их расширение является актуальной задачей.

Таблица 3. Примеси, определяемые в высокочистых летучих веществах

Основной компонент	Определяемые примеси
Технические газы: N ₂ , He, Ar, O ₂ , H ₂ , CO ₂ , Kr, Xe	N ₂ , Ar, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ O, NO, H ₂ O, углеводороды C ₁ –C ₄
Гидриды: SiH ₄ , AsH ₃ , PH ₃ , GeH ₄ , H ₂ S, NH ₃ , H ₂ Se, H ₂ Te	N ₂ , Ar, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ O, NO, углеводороды C ₁ –C ₉ , H ₂ O, SiH ₄ , AsH ₃ , PH ₃ , GeH ₄ , H ₂ S, гомологи, алкилпроизводные гидридов, SiH _x Cl _y , SiH _x F _y , GeH _x Cl _y , Si _x O _y H _z , Si _x O _y H _z Cl, Si _x O _y H _z F, C _x H _y F _z , C _x H _y Cl _z
Фториды: SiF ₄ , GeF ₄ , SF ₆	N ₂ , Ar, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ O, углеводороды C ₁ –C ₈ , C _x F _y , H ₂ O, SiF ₄ , SiF–R, углеводороды C ₁ –C ₇ , SF ₆ , SiHF ₃
Хлориды: SiCl ₄ , SiHCl ₃ , GeCl ₄ , AsCl ₃ , PCl ₃ , POCl ₃ , BCl ₃ , CCl ₄	SiCl ₄ , PCl ₃ , AsCl ₃ , Si _x O _y H _z Cl, Si _x O _y H _z F, SiH–R, углеводороды C ₁ –C ₈ , алкилгалогениды, C _x H _y Cl _z
Элементоорганические соединения: Te(C ₂ H ₅) ₂ , Te(CH ₃) ₂ , Ga(CH ₃) ₃ , Ni(PF ₃) ₄ , Fe(CO) ₅ , Zn(C ₂ H ₅) ₂	N ₂ , Ar, O ₂ , CO, CO ₂ , углеводороды C ₃ –C ₉ , алкильные соединения

ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ПРИМЕСИ

В летучих веществах установлено присутствие широкого круга примесей. Они относятся к различным классам соединений и приведены в табл. 3. В ряде веществ число обнаруженных примесей достигает 60 [6, 10, 18–20]. В зависимости от матричного компонента ими могут быть постоянные газы, углеводороды C₁–C₉, галогенопроизводные углеводородов, гидриды, их гомологи и алкилпроизводные, фтор-, хлорсодержащие и элементоорганические соединения. Информация о примесном составе данных веществ необходима как для расширения фундаментальных знаний, так и для их практического применения. С изменением условий синтеза летучих веществ и возможностей аналитических методов информация об их примесном составе может меняться и нуждаться в уточнении. Например, примесный состав силанов, полученных разными методами (из силицида магния, тетрафторида кремния, тетрахлорида кремния, тетраэтоксисилана), имеет существенные различия [21–23], что требует применения различных методик их анализа. Для получения арсина в России с недавних пор начал активно развиваться и применяться метод, основанный на использовании нетрадиционного сырья – продуктов детоксикации люизита [24]. Состав примесей в нем существенно отличается от арсина, получаемого по другим технологиям [20, 22, 25].

При анализе многих летучих веществ часто возникают сложности с идентификацией примесей. Такими примесями могут являться некоторые алкил- и галогенопроизводные гидридов и их гомологов, галогенопроизводные силоксанов, элементоорганические соединения, а также вещества со смещенным изотопным составом. Затруд-

нения при идентификации связаны с отсутствием в литературе и базах данных аналитических параметров примесей – масс-спектров, ИК-спектров, времен хроматографического удерживания и др. Для установления природы таких веществ возможно использование метода газовой хроматографии с применением различных селективных детекторов. Однако такой подход является достаточно трудоемким и не всегда дает надежную информацию о точном составе примесей. Перспективно использование метода масс-спектрометрии высокого разрешения, который обладает большими возможностями для идентификации примесей в высокочистых веществах, но пока для этого он не находит широкого применения.

Наиболее перспективным методом идентификации рассмотренных выше веществ является хромато-масс-спектрометрия, для чего применяют восстановление их состава и структуры на основе анализа их масс-спектров и времен удерживания в колонках [26]. С помощью химической ионизации с регистрацией положительно заряженных ионов определяют молекулярные массы примесей и осуществляют их идентификацию [18, 26].

Отсутствие табличных спектров ряда примесей существенно осложняет анализ хлоридов, гидридов, фторидов, элементоорганических соединений, поэтому необходимо расширение и создание баз данных, включающих аналитические характеристики подобных соединений, для определения их различными методами.

При исследовании примесного состава изотопно обогащенных веществ обнаружены примеси, присутствие которых не связано с технологией синтеза и наличием в исходных соединениях. Показано, что они поступают на стадии центри-

Таблица 4. Изобарные примеси в изотопно обогащенных германе и тетрафториде кремния

Основной компонент		Примесь	
формула	молекулярная масса, а.е.м.	формула	молекулярная масса, а.е.м.
$^{72}\text{Ge}^1\text{H}_4$	75.91	$^{12}\text{C}_4^1\text{H}_9^{19}\text{F}$	76.06
		$^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$	75.94
$^{73}\text{Ge}^1\text{H}_4$	76.95	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}$	76.94
$^{74}\text{Ge}^1\text{H}_4$	77.95	$^{12}\text{C}_6^1\text{H}_6$	78.11
		$2\text{-}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{35}\text{Cl}$	78.02
		$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$	77.94
		$^{12}\text{C}^{33}\text{S}_2$	77.94
$^{28}\text{Si}^{19}\text{F}_4$	103.97	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^{19}\text{F}_2$	103.95
		$^{12}\text{C}^{19}\text{F}_3^{35}\text{Cl}$	103.96

Примечание: значения молекулярных масс получены сложением атомных масс [26].

фужного разделения в качестве фоновых после предыдущих процессов, а также за счет выделения из конструкционных материалов аппаратуры [21, 27–29]. Такими примесями, обнаруженными в изотопно обогащенных германах, силанах, тетрафториде кремния, а также в арсине, являются криптон, ксенон, некоторые предельные, непредельные углеводороды $\text{C}_4\text{--C}_6$, соединения серы, хлор- и фторсодержащие углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$, ароматические углеводороды. Эти вещества имеют естественный и смещенный изотопный состав. Их концентрации в образцах после изотопного обогащения могут достигать $10^{-7}\text{--}10^{-4}$ об.%. Надо полагать, что состав таких примесей в зависимости от многих факторов, связанных с использованием газоцентрифужного оборудования, может меняться. В связи с этим развитие методик определения примесей в изотопно обогащенной продукции является необходимым и востребованным направлением.

Еще одной особенностью примесного состава изотопно обогащенных веществ является появление в них изобарных примесей с измененным изотопным составом. Некоторые такие примеси, обнаруженные в изотопно обогащенных германе и тетрафториде кремния, перечислены в табл. 4 [28, 29]. Их концентрации после ультрацентрифужного обогащения могут достигать 10^{-4} об. % [21, 28, 29]. Контроль подобных веществ, например, в перспективе развития изотопной инженерии, где может учитываться не только элементный, но и изотопный состав структурных внедрений, также является весьма важным.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

При анализе высокочистых летучих соединений наилучшие аналитические характеристики обеспечивают методы ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии [9, 10, 13]. Эти методы отличаются возможностями, спецификой применения. Информация, получаемая при их совместном использовании, является взаимодополняющей [30, 31].

Применение ИК-спектроскопии позволяет определять примеси, обладающие дипольным моментом, с пределами обнаружения $10^{-7}\text{--}10^{-3}$ об. % [6]. Возможности масс-спектрометрии существенно зависят от степени чистоты анализируемых веществ. Для многокомпонентных смесей пределы обнаружения примесей составляют до $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ об. %. В случае анализа бинарных систем и высокочистых веществ они достигают 10^{-8} об. % [32, 33]. Для газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии пределы обнаружения примесей достигают 10^{-8} об. % [6, 10].

Можно полагать, что в перспективе развития аппаратного оформления и программного обеспечения данных методов их чувствительность при определении примесей может быть повышена. В ИК-спектроскопии возможными направлениями развития являются использование многоходовых кювет и лазерных источников излучения, повышение разрешающей способности, улучшение автоматической обработки аналитических сигналов [6, 13]. В настоящее время наибольшее применение в области высокочувствительного анализа находит ИК-Фурье-спектроскопия. Этот метод позволяет определять примеси в высокочистых летучих веществах на уровне до 10^{-7} об. % [6]. Высокими возможностями обладает метод диодной лазерной ИК-спектроскопии. В работах [6, 34–37] описано его применение для контроля примесей воды, диоксида углерода, углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_2$, ряда гидридов. Пределы обнаружения этих веществ составляют $10^{-7}\text{--}10^{-3}$ об. %. Перспективным направлением развития ИК-спектроскопии является проведение исследований при низких температурах (криогенная ИК-спектроскопия). Например, в работах [38, 39], посвященных анализу постоянных газов, гексафторида серы, трифторида азота, достигнуты пределы обнаружения примесей углеводородов, фреонов, соединений серы на уровне $10^{-8}\text{--}10^{-5}$ об. %. Важным достоинством ИК-спектроскопии является возможность идентификации промежуточных продуктов химических превращений основного вещества, которые определить другими методами не удается, или получаемые результаты нельзя считать надежными. Это, прежде всего, относится к частичному гидролизу галогенидов при хранении [6].

При масс-спектрометрическом анализе для ионизации веществ наиболее часто применяют электронную ионизацию. При этом эффективность ионизации примесей составляет около 0.01% [26]. Повышение чувствительности метода может достигаться повышением этого значения, например, с использованием альтернативных способов ионизации проб. Один из таких вариантов — применение индуктивно связанной плазмы и полевой ионизации [13, 40]. Например, значения относительных коэффициентов чувствительности при полевой ионизации превосходят значения этих параметров для электронной ионизации в случае PH_3 в 3 раза, H_2S в 5 раз, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и C_6H_6 в 25 раз, CH_3COCH_3 в 133 раза [40].

В работах [13, 41] на примере анализа постоянных газов показана перспективность применения метода ионизации при атмосферном давлении (МСИАД) в плазме коронного разряда. Как видно из табл. 5, в этом случае пределы обнаружения примесей достигают 10^{-10} – 10^{-7} об.%.

Совершенствование аппаратного оформления методов приводит к повышению чувствительности анализа. Из табл. 6 на примере приборов различных поколений видно, как менялась чувствительность хромато-масс-спектрометров фирмы “Agilent Technologies” (США) [42]. Около 20 лет назад предел детектирования стандартного вещества — октафторнафталина составлял 20 фг, а с использованием современного прибора модели 7010 В он в 40 раз выше и составляет 0.5 фг.

Перспективным направлением развития хромато-масс-спектрометрии, призванным повысить чувствительность детектирования и снизить величину шума, от которых зависят предельные возможности метода, является применение тройных квадрупольных масс-анализаторов. Согласно паспортным характеристикам известных производителей, пределы обнаружения ряда веществ с их использованием достигают 0.5 фг (Agilent Technologies, США) [42], (Shimadzu, Япония) [43].

Методом, позволяющим понизить пределы обнаружения примесей электрофильных веществ, является химическая ионизация с регистрацией отрицательно заряженных ионов [26]. Так, например, ее использование позволило снизить пределы обнаружения в гидридах примесей фтор- и хлорсодержащих углеводородов до $(1-9) \times 10^{-8}$ мол. %, что гораздо ниже (до 15 раз), чем при электронной ионизации [18].

Перспективным направлением повышения чувствительности определения примесей методом хромато-масс-спектрометрии является применение индуктивно связанной плазмы в качестве способа их ионизации [13]. Из табл. 7 видно, что использование этого способа позволяет регистрировать вещества с концентрациями 10^{-9} – 10^{-7} об.%.

Таблица 5. Пределы обнаружения примесей (об.%) при использовании метода ионизации при атмосферном давлении (МСИАД) [13]

Примесь	Основной компонент		
	N_2	Ar	H_2
Ar	2×10^{-4}	—	—
CO_2	4×10^{-9}	6×10^{-9}	4×10^{-9}
CO	3×10^{-7}	1×10^{-8}	4×10^{-9}
CH_4	3×10^{-8}	4×10^{-8}	1.4×10^{-9}
N_2	—	3×10^{-5}	2.5×10^{-7}
O_2	4×10^{-8}	2×10^{-5}	1.9×10^{-8}
H_2O	2×10^{-9}	9×10^{-9}	7×10^{-10}

Таблица 6. Чувствительность хромато-масс-спектрометров фирмы “Agilent Technologies” (США) разных поколений [42]

Модель	Чувствительность по октафторнафталину
5973N	20 фг, сигнал/шум 10 : 1
5975 C	20 фг, сигнал/шум 50 : 1
5977 B	1.5 фг
7010 B	0.5 фг

Сравнение паспортных характеристик часто применяемых в газовой хроматографии детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного 1980–90-х годов и современных (табл. 8) показывает, что их чувствительность повысилась, но ненамного. Аналогичная ситуация наблюдается и с другими типами наиболее распространенных детекторов (пламенно-фотометрический, фотоионизационный, электрозахватный и др.) [42, 44, 45]. Очевидно, что их предельные возможности практически достигнуты, и пока существенных изменений в этом направлении нет.

Для хроматографического анализа летучих веществ применяют насадочные и капиллярные колонки. Применение последних более предпочтительно, поскольку обеспечивает более низкие абсолютные пределы обнаружения примесей и сокращает продолжительность анализа проб [11, 46, 47]. Применение капиллярных колонок также позволяет разделять и определять примеси с близкими к основному веществу и другим компонентам свойствами.

Гидриды, хлориды, фториды, металлоорганические вещества и многие примеси в них обладают высокой реакционной способностью и могут взаимодействовать с материалами колонки. Например, использование капиллярной колонки GS-GasPro, применяемой для анализа многих

Таблица 7. Пределы обнаружения примесей методом хромато-масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [13]

Вещество	Предел обнаружения, об. %
SiH ₄	$(2-5) \times 10^{-7}$
PH ₃	$(2-5) \times 10^{-7}$
GeH ₄	$<1 \times 10^{-9}$
AsH ₃	$<2 \times 10^{-9}$
H ₂ Se	$<8 \times 10^{-8}$
SnH ₄	$<1 \times 10^{-9}$
SbH ₃	$<2 \times 10^{-9}$
H ₂ S	$(2-5) \times 10^{-7}$
Ni(CO) ₄	$<2 \times 10^{-9}$
Fe(CO) ₅	$<2 \times 10^{-9}$
Cr(CO) ₆	$<2 \times 10^{-9}$
Mo(CO) ₆	$<1 \times 10^{-9}$
C _x H _y Cl _z	$(1-0.5) \times 10^{-5}$
C _x H _y Br _z	$(1-0.5) \times 10^{-7}$

высокоочищенных веществ [18], не позволяет определять в силане нормируемые примеси силоксанов, фторсиланов [48]. При анализе силана с применением насадочной колонки с сорбентом оксидом алюминия отмечена возможность конверсии примеси этилена в этан. Подобные ограничения должны приводить к поиску новых, подходящих сорбентов и условий анализа. Таким образом, тенденции развития хроматографического анализа высокоочищенных летучих веществ должны включать разработку методик, предусматривающих применение капиллярных колонок с химически стабильными и селективными сорбентами и неподвижными жидкими фазами.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Одно из перспективных направлений снижения пределов обнаружения примесей, кроме эволюции аналитического оборудования, — их концентрирование. Пределы обнаружения примесей при использовании концентрирования могут быть существенно ниже достигнутых при прямом анализе. Описаны различные варианты концен-

трирования примесей при анализе летучих веществ. Некоторые основаны на предварительном получении концентрата примесей с дальнейшим отбором их в аналитический прибор, другие объединяют эти стадии в одну. Так, например, в работе [49] для разделения и концентрирования веществ предложено использовать селективные мембраны. Пробу со сконцентрированными с применением мембраны примесями отбирали в приемный баллон и направляли на анализ. Такой подход позволил достичь предела обнаружения фосфина в германе газохроматографическим методом $3 \times 10^{-7}\%$. Другим вариантом является проведение концентрирования непосредственно в ходе анализа. Например, в работе [50] в процессе хроматографического анализа примеси концентрировали в ловушке, расположенной в системе ввода проб, а затем вводили в разделительную колонку. Использование такого подхода позволило понизить пределы обнаружения углеводородов C₁–C₄ в гидридах до уровня $(2-6) \times 10^{-7}\%$.

Перспективным направлением при определении низких концентраций примесей хроматографическим методом является применение бинарных фаз переменной емкости [51]. Данный метод позволяет дозировать в капиллярные колонки пробы большого объема, концентрировать элюирующиеся после основного компонента примеси непосредственно в процессе хроматографического разделения и реализовывать эффективность колонки намного выше достигаемой в условиях линейной изотермы распределения. Метод бинарных фаз переменной емкости практически решает наиболее сложную проблему определения примесей, находящихся в тыльной части полосы основного компонента. Достигнутые с его использованием пределы обнаружения примесей составляют 10^{-8} – 10^{-6} мас. %, что в 5–10 раз лучше, чем в условиях линейной изотермы распределения [52, 53].

Для исследовательских целей перспективным направлением является определение примесного состава веществ по результатам анализа их фракций, выделенных в процессе очистки и содержащих сконцентрированные примеси. Такие подходы широко применяются, например, в ИХВВ РАН и АО НПП “Салют” [20]. Они позволяют установить примеси в чистых веществах, которые ввиду ограниченности чувствительности прямого анализа определить не удается.

Таблица 8. Сравнение чувствительности некоторых детекторов

Детектор по теплопроводности		Пламенно-ионизационный детектор	
1980–90-е гг. [44]	наше время [42, 45]	1980–90-е гг. [44]	наше время [42, 45]
$0.4-2 \times 10^{-6}$ мг/мл	$4-8 \times 10^{-7}$ мг/мл	$1-5 \times 10^{-9}$ мг/с	$1.2-1.4 \times 10^{-9}$ мг/с

Для анализа хлоридов, представляющих собой жидкости, перспективно проведение гидролиза основы [54, 55] с последующим капельным или твердофазным микроэкстракционным концентрированием примесей [56, 57]. Использование такого подхода позволяет достигать пределов обнаружения 10^{-5} – 10^{-3} мг/л, что на два и более порядков ниже, чем в случае других способов [58]. Разработка новых методик концентрирования примесей будет способствовать повышению предельных возможностей методов анализа летучих веществ.

ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ

При оценке содержания примесей в летучих веществах используют различные подходы — методы нормирования, градуировочного графика и др. [15]. Наиболее широкое применение нашел метод внешнего стандарта. В настоящее время используют стандартные образцы сравнения на основе чистых инертных веществ (гелия, аргона, некоторых углеводородов и др.).

При анализе летучих веществ возможны ситуации, когда необходимо определять примеси в условиях влияния на них основного компонента или других примесей, что обычно не предусматривается при анализе образцов сравнения. В этих случаях результаты анализа реальных проб могут быть отягощены существенными систематическими погрешностями. Для исключения таких факторов необходимо применять образцы сравнения, созданные на основе анализируемых веществ. Пример приготовления такого стандартного образца высокочистого GeCl_4 описан в работе [59]. В настоящее время коммерческий выпуск подобных эталонных смесей высокочистых летучих веществ пока не налажен, и этот вопрос ждет своего решения.

Наиболее надежным является использование аттестованных образцов сравнения с концентрациями примесей, близкими к определяемым. В настоящее время существуют коммерческие поверочные смеси на основе инертных веществ с концентрациями 10^{-5} – $10^{-3}\%$ [60, 61]. Для компонентов с наиболее низкими концентрациями погрешность аттестации достигает 30% и более. Эта величина учитывается при метрологической обработке результатов определения примесей. Анализ высокочистых веществ предполагает определение веществ с более низкими концентрациями. Для снижения величины погрешности необходимо создание и применение образцов сравнения, охарактеризованных с большей точностью.

В высокочистых летучих веществах обнаружены примеси соединений, которые пока целевым образом не получают или они являются труднодоступными. К таким веществам относятся, на-

пример, некоторые элементоорганические соединения, алкилпроизводные и гомологи гидридов, фторированные силоксаны. Это приводит к невозможности приготовления соответствующих образцов сравнения. При хроматографическом анализе такие вещества можно определять с применением неселективного детектора по теплопроводности методом нормирования. Однако его чувствительность не позволяет регистрировать вещества на уровне ниже 10^{-5} – $10^{-4}\%$. Необходимо также, чтобы все компоненты пробы элюировались из колонки, что при анализе реакционно-активных соединений не всегда возможно.

Перспективным способом определения примесей труднодоступных веществ является метод хромато-масс-спектрометрии. Он позволяет с использованием значений полных сечений ионизации веществ оценивать их концентрации в исследуемых образцах [62, 63]. Несмотря на существующие подходы к определению труднодоступных примесей, остается актуальным создание их адекватных аттестованных образцов сравнения.

Таким образом, несмотря на достигнутые к настоящему времени успехи в области анализа высокочистых веществ (постоянных газов, летучих гидридов, фторидов, хлоридов, элементоорганических веществ) имеется целый ряд направлений, позволяющих повышать возможности контроля в них примесей. Наиболее значимые, на наш взгляд, пути и перспективы развития таких направлений рассмотрены в данной работе.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2022–2024 годы, № темы FFSR-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт фирмы “Matheson TriGas”: <https://www.mathesongas.com/> (01.05.2022 г.).
2. Каталог фирмы “Matheson Gases & Equipment”. 1993. Р. 291.
3. Сайт фирмы “ХОРСТ”: <https://www.horst.ru/> (28.04.2022 г.).
4. Сайт фирмы “НИИ КМ”: <https://www.niikm.ru/> (28.04.2022 г.).
5. Сайт фирмы “Air Liquide”: <https://www.airliquide.com/> (28.04.2022 г.).
6. Чурбанов М.Ф., Карпов Ю.А., Зломанов П.В., Федоров В.А. Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. 994 с.
7. Малышев К.К., Степанов В.М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Te , Mn , Al // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 229.

8. *Девярых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
9. *Крылов В.А.* Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ // Российский химический журн. 2002. Т. 44. № 4. С. 71.
10. *Крылов В.А.* Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790.
11. *Девярых Г.Г., Крылов В.А.* Газохроматографический анализ высокочистых летучих неорганических веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 35.
12. *Крылов В.А.* Газохроматографический анализ высокочистых летучих агрессивных веществ // Российский химический журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 55.
13. *Geiger W.M., Raynor M.W.* Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 386 p.
14. *Иванова Н.Т., Франгулян Л.А.* Газохроматографический анализ нестабильных и реакционно-способных соединений. М.: Химия, 1979. 232 с.
15. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2-х тт. М.: Высшая школа, 2000. Т. 1. 351 с.
16. *Krylov V.A.* Modern Aspects of Analytical Chemistry / Eds. Kuss H.M., Telgheder U. Aachen Mainz, 1997. P. 255.
17. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И., Матвеева М.Н.* Исследование стабильности ряда молекулярных примесей в моносилане // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 436.
18. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И., Пушкарев Г.В.* Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистых летучих неорганических гидридов // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 5. С. 387.
19. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П., Пушкарев Г.В.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация в фосфине высокой чистоты // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 1.
20. *Созин А.Ю., Сорочкина Т.Г., Чернова О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Пушкарев Г.В., Еромолаев С.В.* Определение содержания примесей в арсине высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 3. С. 253.
21. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И.* Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистого силана естественного и изотопно обогащенного состава // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 11. С. 1040.
22. *Девярых Г.Г., Зорин А.Д.* Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
23. *Сенников П.Г., Котков А.П., Адамчик С.А., Гришнова Н.Д., Чупров Л.А., Игнатов С.А.* Примеси в моносилане, синтезированном различными методами // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 415.
24. *Турыгин В.В., Смирнов М.К., Березкин М.Ю., Сохадзе Л.А., Степнова Н.П., Томилов А.П., Федоров В.А., Потолоков Н.А.* Физико-химические основы получения высокочистых соединений мышьяка из продуктов детоксикации люизита // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 392.
25. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Пушкарев Г.В., Буланов А.А.* Идентификация примесей в высокочистом арсине методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 422.
26. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
27. *Зайков А.А., Зырянов С.М., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А.* Определение содержания газообразных примесей в высокочистом арсине при его очистке на газовых центрифугах // Изв. Томского политех. ун-та. 2006. Т. 309. № 3. С. 81.
28. *Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.* Примесный состав моноизотопного тетрафторида кремния $^{28}\text{SiF}_4$ // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1331.
29. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Нуштаева Л.Б.* Исследование примесного состава моноизотопного германа $^{72}\text{GeH}_4$ высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 8. С. 15.
30. *Крылов В.А., Сенников П.Г., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Созин А.Ю., Чупров Л.А., Адамчик С.А., Котков А.П.* Молекулярный анализ изотопно-обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ иполучаемого из него $^{28}\text{SiH}_4$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 871.
31. *Адамчик С.А., Буланов А.Д., Сенников П.Г., Чурбанов М.Ф., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Кошелева И.А., Трошин О.Ю.* Глубокая очистка GeH_4 , обогащенного ^{76}Ge , методом ректификации // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 777.
32. *Николаева Л.Г., Агафонов И.Л.* Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии / Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 168.
33. *Зорин А.Д., Агафонов И.Л., Ларин Н.В., Кедяркин В.М., Фролов И.А., В.В. Балабанов, Кузнецова Т.С.* Анализ летучих неорганических гидридов на содержание микропримесей газо-хроматографическим и масс-спектрометрическим методами / Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970. С. 146.
34. *Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Шаповалов Ю.П., Спиридонов М.В., Кузьмичев А.С., Надеждинский А.И., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Аношин О.С., Скосырев А.И., Полежаев Д.М.* Контроль степени ректификационной очистки неорганических гидридов методом абсорбционной диодной лазерной спектроскопии // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1356.

35. Девятых Г.Г., Засавицкий И.И., Ильин В.М., Максимов Г.А., Надеждинский А.И., Соловьев Ю.А., Хоршев В.А., Шапин С.М. ИК-спектрометр на перестраиваемых диодных лазерах для молекулярного анализа высокочистых летучих веществ // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 106.
36. Кривцун В.М., Курицын Ю.А., Снегирев Е.П., Засавицкий И.И., Шотов А.П. Измерение малых концентраций PH_3 в GeH_4 с помощью спектрометра на перестраиваемых диодных лазерах // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 63. С. 571.
37. Schaeffr R.D., Sproul J.C., J.O'Connell J., van Vloten C., Mantz A.W. Multipass absorption cell designed for high temperature UHV operation // Appl. Optics. 1989. V. 28. № 9. P. 1710.
38. Molecular Cryospectroscopy / Advances in Spectroscopy. V. 23 / Eds. Clark R.J.H., Hester R.E. N.Y.: Wiley, 1995. P. 338.
39. Коузов А.П. Молекулярная криоспектроскопия / Под ред. Буланина М.О. СПб: СПбГУ, 1993. 300 с.
40. Агафонов И.Л., Девятых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. М.: Наука, 1980. 336 с.
41. Siefert K., Berger H., Whitlock W. Quantitative analysis of contaminants in ultrapure gases at the parts-per-trillion level using atmospheric pressure ionization mass spectroscopy // J. Vacuum Sci. Technol A. 1993. V. 11. № 4. P. 1593.
42. Сайт фирмы "Agilent": <https://www.agilent.com/> (25.05.2022 г.).
43. Сайт фирмы "Shimadzu": <https://www.shimadzu.ru/> (25.05.2022 г.).
44. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 320 с.
45. Сайт фирмы "ЗАО СКБ "Хроматэк": <https://chromatec.ru/> (28.05.2022 г.).
46. Noy Th., Cramers C. The effect of column characteristics of the minimum analyte concentration and the minimum detectable amount in capillary gas chromatography // J. High Resolut. Chromatogr. Commun. 1988. V. 11. P. 264.
47. Хайвер К. Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Мир, 1993. 288 с.
48. Созин А.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Аношин О.С., Скосяев А.И., Архипцев Д.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 20.
49. Крылов В.А., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Ежелева А.Е. Концентрирование примеси фосфина в германе методом диффузии через полимерную мембрану // Высокочистые вещества. 1989. № 4. С. 236.
50. Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М., Созин А.Ю. Применение капиллярной газовой хроматографии для анализа высокочистого силана на содержание углеводородов // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 9. С. 958.
51. Карабанов Н.Т. Бинарные системы в газовой хроматографии // Высокочистые вещества. 1992. № 3. С. 31.
52. Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Бочкарева Л.В., Нуштаева Л.Б. Возможности метода бинарных фаз переменной емкости в газохроматографическом определении микропримесей / Тез. докл. Всерос. конф. "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез". Краснодар. 26 сентября—1 октября 2010. С. 19.
53. Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Созин А.Ю., Нуштаева Л.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 10. С. 1084.
54. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в тетрахлориде германия высокой чистоты // Вестник ННГУ. 2008. № 5. С. 63.
55. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М. Высокочувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсодержащих веществ в тетрахлориде кремния // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 956.
56. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. Жидкостное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341.
57. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 8. С. 787.
58. Крылов В.А., Чернова О.Ю. Газохроматографический анализ оксихлорида фосфора высокой чистоты с микроэкстракционным концентрированием примесей // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 7. С. 660.
59. Крылов В.А., Степанов А.И., Малышев К.К. Приготовление стандартного образца высокочистого тетрахлорида германия // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С. 135.
60. Сайт фирмы "ПГС-сервис": <https://pgs.ru/> (02.06.2022 г.).
61. Сайт фирмы "ООО "Мониторинг": <https://www.ooo-monitoring.ru/> (02.06.2022 г.).
62. Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г., Крылов А.В. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 225.
63. Fitch W.L., Sauter A.D. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832.

УДК 543

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СПИРАЛЬНОЙ КОЛОНКИ И МИКРОКОЛОНКИ

© 2023 г. Ю. Н. Шатрова^{а, *}, Р. Х. Дженлода^а, Н. Н. Федюнина^б,
В. К. Карандашев^{а, с}, П. С. Федотов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^сИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук
ул. Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: shatrovajun@gmail.com

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время используют в качестве удобрений, однако их поведение в системе “почва–растение” остается малоизученным. Важной задачей остается оценка связывания РЗЭ с различными органоминеральными фазами почв. На примере дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема проведено сравнительное изучение динамического фракционирования РЗЭ с использованием вращающейся спиральной колонки (ВСК) и микроколони (МК). Выделяли обменную, специфически сорбированную, связанную с оксидами марганца, связанную с органическим веществом, связанную с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия фракции с применением соответственно 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.43 М CH_3COOH , 0.1 М раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 3.6), 0.1 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH 11.0) и 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.2). Содержание элементов в исходных образцах и фракциях элюата определяли методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Согласно полученным данным, основной миграционно-способной формой РЗЭ (до 40% от валового содержания) являются металлоорганические комплексы, экстрагируемые 0.1 М раствором $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Для чернозема (почвы с высоким содержанием органического вещества) фракционирование в ВСК и МК приводит к сопоставимым результатам. Для дерново-подзолистой почвы некоторые отличия наблюдаются при выделении первых трех фракций – обменной, специфически сорбированной и связанной с оксидами марганца. В целом и ВСК, и МК могут быть успешно использованы для динамического фракционирования РЗЭ в почвах. При анализе большого количества образцов предпочтительнее применять МК как более простое и доступное устройство.

Ключевые слова: динамическое фракционирование форм элементов, экстрагирование, почвы, редкоземельные элементы, вращающаяся спиральная колонка, микроколони.

DOI: 10.31857/S0044450223050134, EDN: MIUXLL

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относят 14 лантаноидов, Sc и Y. В почвах естественным источником поступления РЗЭ являются подстилающие породы. К основным антропогенным источникам РЗЭ следует отнести производство и применение удобрений, в частности, поступление в почву фосфогипса – отхода производства минеральных удобрений [1, 2].

Данных об общем содержании элементов, в том числе РЗЭ, в почвах недостаточно, чтобы оценить их связывание с различными органоминеральными фазами почв, подвижность и потен-

циальную биологическую доступность. Для этого используют последовательное экстрагирование, при котором образец почвы подвергают воздействию различных выщелачивающих реагентов [3].

По рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), последовательное экстрагирование форм элементов из почв относится к методам фракционирования элементов. Основной принцип такого фракционирования элементов состоит в том, что каждый последующий выщелачивающий реагент должен быть либо сильнее предыдущего по хими-

ческому воздействию, либо иметь другую природу [3]. Выщелачивающие растворы применяют в порядке увеличения их реакционной способности: от растворов нейтральных солей до сильных кислот. При этом уменьшаются подвижность и биологическая доступность элементов [4].

В работах по фракционированию форм элементов [5–7] в основном используют последовательное экстрагирование в статическом режиме, который вызывает реадсорбцию элементов и перекрывание выделяемых фракций. Это может привести к некорректной оценке содержания элементов, связанных с органоминеральными фазами почв. Последовательное экстрагирование в динамическом режиме позволяет избежать таких проблем, так как обеспечивает условия высвобождения элементов, близкие к природным [8].

Среди методов динамического фракционирования элементов наиболее перспективными являются экстрагирование во вращающейся спиральной колонке (ВСК) и микроколоне (МК) [9–11]. При использовании ВСК исследуемый образец почвы (обычно массой около 0.5 г) удерживают в поле центробежных сил, в то время как через колонку прокачивают различные выщелачивающиеся растворы. В МК исследуемый образец почвы удерживают за счет мембранных фильтров [10]. С использованием ВСК и МК проведено фракционирование форм тяжелых металлов [9, 11], селена [10] и мышьяка [11] в образцах почв и донных отложений. Полученные данные показали, что в целом при использовании ВСК и МК наблюдаются сопоставимые результаты. Сравнение результатов фракционирования форм Си и Рб по пятистадийной схеме фракционирования [11] в стандартном образце почвы NIST SRM 2711 показало, что содержание меди в легкорастворимой фракции, извлекаемой 0.05 М нитратом кальция с использованием ВСК, хорошо соответствует содержанию этого элемента в данной фракции, извлекаемой с использованием МК. Аналогичная тенденция отмечена также для фракции, связанной с оксидами марганца, и фракции, связанной с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия [11]. Сопоставимые содержания свинца обнаружены в легкорастворимой и легковосстанавливаемой фракциях [11]. Сопоставимые содержания мышьяка, полученные с использованием ВСК и МК, обнаружены в средnedоступной (специфически сорбированные ионы) и в труднодоступной фракциях (элементы, связанные с кристаллическими оксидами железа и алюминия), извлекаемых 0.05 М раствором $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ и 0.2 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/0.1$ М аскорбиновой кислотой (рН 3.0) соответственно [11]. В образце почвы в случае селена, несмотря на различия его содержаний в индивидуальных фракциях, наблюдали сопоставимые суммарные содержания во фракциях, выделенных с помощью ВСК и МК, и в остаточной фракции [10, 11].

Результаты фракционирования форм РЗЭ в почвах с использованием ВСК представлены в недавних работах [12, 13]. Данные динамического фракционирования форм РЗЭ с использованием МК получены впервые в настоящей работе. Целью настоящего исследования является сравнительное изучение динамического фракционирования РЗЭ с использованием ВСК и МК. В качестве схемы фракционирования элементов выбрали используемую ранее последовательность элюентов [14]. Выделяли следующие фракции: обменную, специфически сорбированную, связанную с оксидами марганца, связанную с органическим веществом, связанную с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия с применением 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.43 М CH_3COOH , 0.1 М раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (рН 3.6), 0.1 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (рН 11.0) и 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рН 3.2) соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы. Объектами исследования были образцы фоновых незагрязненных почв — дерново-подзолистей почвы и типичного чернозема, отобранные в Московской и Курской областях. Образец сельскохозяйственной дерново-подзолистей почвы отобран из поверхностного горизонта (0–20 см) на экспериментальной площадке Почвенного института им. В.В. Докучаева РАН в Московской области. Образец типичного чернозема отобран в лесополосе в Курской области (также из поверхностного горизонта). Свойства данных почв подробно описаны в работе [13]. Доля илистой фракции (<1 мкм) составила соответственно 13 и 33% для дерново-подзолистей почвы и типичного чернозема. Образцы почв сушили на воздухе и просеивали через сито с диаметром отверстий 0.25 мм.

Реагенты. Для приготовления экстрагирующих растворов использовали реагенты квалификации ос. ч.: нитрат кальция, уксусную кислоту, гидроксид аммония гидрохлорид, пиродифосфат калия, оксалат аммония, гидроксид калия, азотную кислоту. Растворы готовили каждый месяц с применением сверхчистой воды (Туре I. ASTM D1193) с удельным сопротивлением 18.2 Мом/см (Millipore Simplicity, Франция).

Динамическое фракционирование форм элементов проводили с использованием планетарной центрифуги, оснащенной ВСК из политетрафторэтилена (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия) внутренним диаметром 1.6 мм и объемом 30 мл с учетом подводящих путей и МК из полиоксиметилена с цилиндрическим контейнером высотой 22 мм, диаметром 47 мм и объемом 4 мл с учетом подводящих путей. Подробное описание ВСК приведено в работе [15], а МК — [10].

Перед началом работы ВСК промывали раствором, состоящим из 150 мл этанола, 20 мл азотной кислоты и 330 мл сверхчистой воды, в течение 1 ч со скоростью потока 1 мл/мин, затем в течение 30 мин сверхчистой водой. Далее колонку заполняли 10 мл 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В тefлоновую пробирку помещали образец почвы массой 500 мг, добавляли 5 мл 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Полученную суспензию вводили в колонку со скоростью потока 1 мл/мин, затем в пробирку добавляли еще 5 мл 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для удаления частиц почвы со стенок пробирки. Эту суспензию также вводили в колонку. Затем с этой же скоростью прокачивали 10 мл того же элюента. После этого колонку приводили во вращение (650 об./мин) и через 5 мин начинали подавать 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Каждый следующий выщелачивающий раствор (элюент) подавали с той же скоростью без остановки устройства. Каждый элюент прокачивали в течение 60 мин. После окончания экстрагирования образец почвы удаляли из остановленной колонки путём прокачивания сверхчистой воды со скоростью 30 мл/мин и центрифугировали при скорости вращения 2500 об./мин в течение 15 мин. Затем образец (остаточную фракцию) подвергали кислотному разложению. Каждый опыт проводили в трех повторностях.

Перед началом работы МК оставляли на 2 ч в 10%-ной азотной кислоте, затем в течение 10 мин промывали сверхчистой водой и сушили при комнатной температуре. Образец почвы массой 500 мг помещали в цилиндрический контейнер МК объемом 2.8 мл. На входе и выходе МК заполняли мембранными фильтрами с размером пор 20 мкм, чтобы избежать потери образца при проведении эксперимента. Тefлоновую ленту использовали для предотвращения протечек выщелачивающих растворов. Цилиндрический контейнер с двух сторон закрывали заворачивающимися крышками толщиной 5 мм с отверстиями для подачи выщелачивающих растворов. Образец почвы занимал около половины объема цилиндрического контейнера. Затем МК закрепляли в штативе и начинали подавать 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Каждый следующий выщелачивающий раствор (элюент) подавали с той же скоростью. Каждый элюент пропускали через колонку в течение 60 мин. Воду между пропусканиями элюентов не прокачивали. После окончания экстрагирования остаточную фракцию и фильтры высушивали при комнатной температуре и подвергали кислотному разложению. Каждый опыт проводили в трех повторностях.

Разложение фильтров и образцов почв. Фильтры разлагали партиями, состоящими из анализируемых и контрольных образцов. В качестве

контрольного образца использовали чистый фильтр. Образцы помещали в тefлоновые стаканы и в каждый стакан добавляли по 0.1 мл раствора смеси изотопов Nd^{146} , Dy^{161} и Yb^{174} , необходимых для контроля полноты разложения. В тefлоновых стаканах образцы смачивали несколькими каплями сверхчистой воды и добавляли 0.5 мл HClO_4 (хлорная кислота, 70%, Suprapur, Merck, Германия), 2 мл HF (плавиковая кислота, 40%, ISO, Merck, Германия) и 0.5 мл HNO_3 (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg , ISO, Merck, Германия). Стаканы ставили на плитку, закрывали тefлоновыми крышками типа “часовое стекло” и прогревали в течение 30 мин при 130°C. Затем крышки снимали и растворы упаривали до появления интенсивных белых паров хлорной кислоты при нагревании до 170–180°C. Стаканы охлаждали, их стенки обмывали 2 мл сверхчистой воды и полученные растворы снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли по 1 мл HCl (соляная кислота, 37%, ISO, Merck, Германия) и 0.2 мл 0.1 М раствора H_3BO_3 и растворы упаривали до объема ≈ 0.7 мл. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые пробирки, добавляли 0.1 мл стандартного раствора индия с концентрацией 1 мг/л (внутренний стандарт) и доводили объем полученных растворов сверхчистой водой до 10 мл. В контрольных опытах использовали три тefлоновых стакана, в которых осуществлялась процедура разложения без образца.

При разложении почв образцы помещали в тefлоновые стаканы объемом 50 мл, добавляли 0.5 мл HClO_4 (хлорная кислота, 70% Suprapur, Merck, Германия), 3 мл HF (плавиковая кислота, 40%, ISO, Merck, Германия), 0.5 мл HNO_3 (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg , ISO, Merck, Германия) и 0.1 мл раствора изотопов Nd^{146} , Dy^{161} , Yb^{174} , необходимых для контроля полноты разложения. Затем образцы кипятили при 180–200°C до появления густых паров белого цвета. После охлаждения проб в химические стаканы добавляли по 3 мл сверхчистой воды и снова упаривали образцы. После этого добавляли 2 мл HCl (соляная кислота, 37%, ISO, Merck, Германия) 0.2 мл 0.1 М раствора H_3BO_3 и растворы упаривали до 0.6 мл каждый. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.2 мл стандартного раствора индия с концентрацией 1 мг/л (внутренний стандарт) и доводили объем растворов сверхчистой водой до 20 мл [16]. В контрольных опытах использовали три тefлоновых стакана, в которых осуществлялась процедура разложения без образца. Для проверки правильности результатов анализа образцов почв использовали стандартный образец Трапп СТ-2а (ГСО 8671-2005). Результаты определения элементов в стандартном образце находились в доверительном интервале аттестованного значения.

Определение содержания элементов в исходном образце, экстрагируемых и остаточной фракциях. Содержание элементов в исходных образцах и остаточной фракции определяли методами атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Параметры работы приборов описаны в работе [12].

Содержание элементов в выделенных экстрагируемых фракциях определяли методом МС-ИСП (Agilent 7900, Япония) при следующих параметрах работы прибора: выходная мощность генератора 1550 Вт, микроконцентрический распылитель MicroMist, кварцевая охлаждаемая распылительная камера (2°C), расход плазмообразующего потока аргона 15 л/мин, расход потока аргона в распылителе 1.01 л/мин, скорость подачи анализируемого образца 1 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта применяли родий. Все растворы экстрактов подкисляли 20 мкл HNO₃ (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg, ISO, Merck, Германия). Контрольные растворы каждого экстрагента анализировали совместно с растворами соответствующих фракций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве схемы фракционирования форм РЗЭ выбрали последовательность реагентов, первоначально предложенную для фракционирования форм тяжелых металлов [14]. Последовательность экстрагентов в пятистадийной схеме основана на их способности достаточно селективно извлекать определенные формы элементов [14].

Раствор нитрата кальция, 0.05 М, используют в качестве реагента, который вытесняет обменную фракцию (ионы РЗЭ, удерживаемые органическими фазами почвы за счет электростатических сил) [17]. По данным [17], применение экстрагента с такой концентрацией считается оптимальным. Растворы уксусной кислоты с концентрацией 0.1–0.43 М обычно применяют для экстрагирования РЗЭ, находящихся в кислоторастворимой фракции (карбонаты в карбонатных почвах и специфически сорбированные ионы РЗЭ на поверхности глинистых минералов, оксидов железа, марганца, алюминия и органического вещества в почвах без карбонатов). По мнению Ладонина [17], оптимально использование 0.43 М уксусной кислоты. Неподкисленный 0.1 М раствор гидроксиламина гидрохлорида при pH 3.6 применяют для растворения оксидов марганца без существенного воздействия на оксиды и гидроксиды железа и алюминия, а также на органическое вещество [18]. Раствор пирогосфата калия (0.1 М) при pH 11.0 применяют для извлечения РЗЭ, находящихся в виде металлоорганических комплексов (гуматы и фульваты). Отмечается, что при применении этого реагента в раствор могут переходить элементы, связанные с оксидами марган-

ца, поэтому оксиды марганца (легковосстанавливаемая фракция) необходимо выделять перед применением пирогосфата калия [8]. Применение реактива Тамма (0.1 М раствор (NH₄)₂C₂O₄, pH 3.2) приводит к растворению аморфных и слабо окристаллизованных оксидов железа и алюминия [19].

Динамическое фракционирование форм РЗЭ в исследуемых образцах почв. Результаты динамического фракционирования форм РЗЭ, полученные при использовании ВСК и МК, представлены в табл. 1 и 2. Как видно, суммарное содержание РЗЭ в экстрагируемых и остаточной фракциях удовлетворительно соответствует валовому содержанию элементов. Степень извлечения РЗЭ при использовании ВСК составляет 89–110% от их валового содержания. При применении МК эта величина составляет 88–113%. Такая погрешность является вполне приемлемой при фракционировании форм элементов в почвах [9–11].

На рис. 1 представлены диаграммы распределения РЗЭ между экстрагируемыми фракциями дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, выделенными с применением ВСК и МК. Согласно результатам, полученным с применением ВСК и МК, среди экстрагируемых форм РЗЭ преобладают металлоорганические комплексы. Пирогосфат калия извлекает от 9% (La, Ce) до 20% (Eu, Gd) от валового содержания РЗЭ из дерново-подзолистой почвы и от 24% (La, Ce) до 45% (Eu, Gd) из типичного чернозема при использовании обоих методов. Также заметную роль в связывании РЗЭ могут играть аморфные и слабо окристаллизованные оксиды железа и алюминия (умеренно восстанавливаемая фракция), извлекаемые 0.1 М раствором оксалата аммония (pH 3.2). Эта фракция содержит до 4% РЗЭ в дерново-подзолистой почве и до 5–10% РЗЭ в типичном черноземе при использовании ВСК и МК. Доля первых трех фракций РЗЭ, полученных при использовании ВСК и МК, не превышает 2% для обоих типов почв.

Сравнительное изучение фракционирования форм РЗЭ в динамическом режиме при применении вращающейся спиральной колонки и микроколонки. Как видно из рис. 1, очень близкие результаты получены с использованием ВСК и МК для двух последних фракций РЗЭ, связанных с органическим веществом и связанных с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия. Заметные различия наблюдаются для первых трех фракций.

В образце дерново-подзолистой почвы для ряда элементов (от La до Dy), находящихся в обменной фракции, происходит их более эффективное извлечение с использованием МК. Содержания РЗЭ, находящихся в кислоторастворимой фракции, экстрагируемых с использованием ВСК и МК, в целом сопоставимы. Исключение составляют Nd и Sm, что требует дополнительных исследований. Для РЗЭ, содержащихся в легковос-

Таблица 1. Результаты (мг/кг) фракционирования форм РЗЭ в дерново-подзолистой почве ($n = 3, P = 0.95$)

Элемент	Колонка	Водорастворимая и обменная фракция (I); элюент – 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кислоторастворимая фракция (II); элюент – 0.43 М CH_3COOH	Легковосста-навливаемая фракция (III); элюент – 0.1 М $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, pH 3.6	Фракция, экстрагируемая пиродифосфатом калия (IV); элюент – 0.1 М раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11.0	Умеренно восстанавливаемая фракция (V); элюент – 0.1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.2	Остаточная фракция	Сумма экстрагируемых и остаточной фракции	Валовое содержание	Степень извлечения, %
La	ВСК*	0.18 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.25 ± 0.03	2.5 ± 0.2	0.9 ± 0.1	23 ± 2	27 ± 3	28 ± 3	98
	МК	0.33 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.10 ± 0.02	2.5 ± 0.5	0.85 ± 0.10	24 ± 2	29 ± 4		100
Ce	ВСК*	0.21 ± 0.05	0.32 ± 0.03	0.45 ± 0.05	7.2 ± 0.6	2.5 ± 0.3	47 ± 3	58 ± 5	60 ± 5	97
	МК	0.45 ± 0.06	0.30 ± 0.05	0.15 ± 0.02	7.4 ± 0.6	2.5 ± 0.5	50 ± 5	60 ± 7		98
Pr	ВСК*	0.020 ± 0.002	0.035 ± 0.005	0.036 ± 0.005	0.68 ± 0.11	0.25 ± 0.01	5.0 ± 0.5	6.0 ± 0.7	6.2 ± 0.5	97
	МК	0.04 ± 0.01	0.042 ± 0.006	0.013 ± 0.005	0.71 ± 0.05	0.25 ± 0.02	5.5 ± 1.0	6.5 ± 1.0		105
Nd	ВСК*	0.062 ± 0.005	0.12 ± 0.01	0.14 ± 0.02	3.0 ± 0.3	1.0 ± 0.2	20 ± 2	24 ± 2	24 ± 2	100
	МК	0.13 ± 0.02	0.35 ± 0.10	0.052 ± 0.005	2.7 ± 0.4	0.80 ± 0.02	21 ± 2	25 ± 4		104
Sm	ВСК*	0.007 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.023 ± 0.001	0.8 ± 0.1	0.14 ± 0.02	3.6 ± 0.4	4.6 ± 0.4	4.6 ± 0.4	99
	МК	0.020 ± 0.005	0.011 ± 0.002	0.010 ± 0.002	0.63 ± 0.10	0.17 ± 0.02	4.0 ± 0.6	4.8 ± 0.5		103
Eu	ВСК*	<ПО**	<ПО	<ПО	0.13 ± 0.02	0.040 ± 0.004	0.65 ± 0.01	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	101
	МК	0.005 ± 0.002	<ПО	<ПО	0.13 ± 0.02	0.040 ± 0.005	0.65 ± 0.10	0.90 ± 0.15		107
Gd	ВСК*	0.011 ± 0.001	0.024 ± 0.001	0.030 ± 0.003	0.63 ± 0.07	0.15 ± 0.02	3.0 ± 0.2	3.7 ± 0.3	3.5 ± 0.4	105
	МК	0.04 ± 0.01	0.032 ± 0.010	0.013 ± 0.002	0.67 ± 0.05	0.18 ± 0.02	3.0 ± 0.5	4.1 ± 0.6		110
Tb	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.022 ± 0.002	0.42 ± 0.04	0.52 ± 0.05	0.54 ± 0.04	95
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.05	0.023 ± 0.005	0.43 ± 0.06	0.6 ± 0.1		101
Dy	ВСК*	<ПО	0.020 ± 0.002	0.025 ± 0.005	0.50 ± 0.05	0.12 ± 0.01	2.5 ± 0.3	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.3	102
	МК	0.010 ± 0.002	0.022 ± 0.004	0.010 ± 0.002	0.50 ± 0.10	0.12 ± 0.02	2.6 ± 0.3	3.3 ± 0.4		103
Ho	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.017 ± 0.002	0.52 ± 0.05	0.63 ± 0.06	0.58 ± 0.04	107
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.09 ± 0.01	0.018 ± 0.005	0.50 ± 0.05	0.63 ± 0.10		104
Er	ВСК*	<ПО	0.011 ± 0.001	0.017 ± 0.002	0.34 ± 0.04	0.05 ± 0.005	1.5 ± 0.1	2.0 ± 0.2	1.8 ± 0.2	108
	МК	<ПО	0.012 ± 0.002	0.004 ± 0.001	0.26 ± 0.02	0.036 ± 0.003	1.5 ± 0.2	2.0 ± 0.2		100
Tm	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.24 ± 0.02	0.24 ± 0.05	0.30 ± 0.02	89
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.033 ± 0.01	<ПО	0.24 ± 0.04	0.30 ± 0.05		94
Yb	ВСК*	<ПО	0.007 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.20 ± 0.02	0.024 ± 0.002	1.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2	95
	МК	<ПО	0.007 ± 0.002	<ПО	0.20 ± 0.05	0.030 ± 0.005	1.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2		88
Lu	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.030 ± 0.004	<ПО	0.30 ± 0.03	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.05	101
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.03 ± 0.01	<ПО	0.26 ± 0.05	0.30 ± 0.04		97

* Данные из работы [20], **ПО – предел обнаружения.

Таблица 2. Результаты (мг/кг) фракционирования форм РЗЭ в типичном черноземе ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	Колонка	Водорастворимая и обменная фракция (I); элемент — 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кислотно-растворимая фракция (II); элемент — 0.43 М CH_3COOH	Легковосстанавливаемая фракция (III); элемент — 0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH 3.6	Фракция, экстрагируемая пирофосфатом калия (IV); элемент — 0.1 М раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11.0	Умеренно восстанавливаемая фракция (V); элемент — 0.1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.2	Остаточная фракция	Сумма экстрагируемых и остаточной фракции	Валовое содержание	Степень извлечения, %
La	ВСК*	0.10 ± 0.01	0.063 ± 0.005	0.066 ± 0.007	7.0 ± 0.5	1.5 ± 0.1	21 ± 2	30 ± 3	31 ± 3	97
	МК	0.10 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.025 ± 0.005	7.5 ± 1.0	1.0 ± 0.2	22 ± 3	31 ± 3		99
Ce	ВСК*	0.13 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.10 ± 0.01	16 ± 2	3.6 ± 0.3	44 ± 4	64 ± 5	65 ± 6	99
	МК	0.11 ± 0.03	0.22 ± 0.05	0.04 ± 0.01	17 ± 3	2.5 ± 0.5	45 ± 5	66 ± 10		99
Pr	ВСК*	0.013 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.008 ± 0.001	2.0 ± 0.2	0.42 ± 0.04	4.7 ± 0.3	7.2 ± 0.7	7.3 ± 0.7	98
	МК	0.016 ± 0.005	0.04 ± 0.01	0.002 ± 0.001	2.0 ± 0.5	0.27 ± 0.04	4.8 ± 0.7	7.5 ± 0.9		100
Nd	ВСК*	0.060 ± 0.005	0.07 ± 0.01	0.032 ± 0.002	8 ± 1	1.7 ± 0.2	18 ± 2	27 ± 2	28 ± 4	101
	МК	0.05 ± 0.01	0.6 ± 0.1	0.04 ± 0.01	8.2 ± 1.0	1.1 ± 0.1	18 ± 2	30 ± 5		101
Sm	ВСК*	0.012 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.008 ± 0.001	1.8 ± 0.2	0.40 ± 0.03	3.2 ± 0.4	5.5 ± 0.5	5.5 ± 0.4	99
	МК	0.021 ± 0.002	0.020 ± 0.005	0.004 ± 0.001	2.0 ± 0.2	0.25 ± 0.03	3.5 ± 0.5	6.0 ± 1.0		101
Eu	ВСК*	0.007 ± 0.001	<ПО**	<ПО	0.36 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.62 ± 0.05	1.0 ± 0.1	0.98 ± 0.08	110
	МК	0.010 ± 0.002	<ПО	<ПО	0.40 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.56 ± 0.10	1.1 ± 0.2		112
Gd	ВСК*	0.012 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.008 ± 0.001	1.7 ± 0.2	0.42 ± 0.05	$2.6 \pm 0.$	4.8 ± 0.5	4.4 ± 0.4	110
	МК	0.021 ± 0.005	0.04 ± 0.01	<ПО	2.0 ± 0.5	0.30 ± 0.05	2.5 ± 0.4	5.1 ± 0.5		109
Tb	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.22 ± 0.02	0.064 ± 0.007	0.36 ± 0.03	0.65 ± 0.05	0.65 ± 0.05	100
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.27 ± 0.05	0.05 ± 0.01	0.37 ± 0.05	0.75 ± 0.10		106
Dy	ВСК*	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	1.4 ± 0.1	0.36 ± 0.05	2.2 ± 0.2	3.9 ± 0.3	3.7 ± 0.3	107
	МК	0.010 ± 0.002	0.020 ± 0.005	<ПО	1.4 ± 0.2	0.30 ± 0.03	2.2 ± 0.3	4.0 ± 0.6		105
Ho	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.23 ± 0.02	0.066 ± 0.005	0.43 ± 0.05	0.73 ± 0.08	0.70 ± 0.05	106
	МК	0.0019 ± 0.0003	<ПО	<ПО	0.26 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.42 ± 0.04	0.8 ± 0.1		107
Er	ВСК*	0.0034 ± 0.0004	0.013 ± 0.003	<ПО	0.80 ± 0.07	0.17 ± 0.02	1.4 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.1 ± 0.2	113
	МК	0.006 ± 0.002	0.03 ± 0.01	<ПО	0.7 ± 0.1	0.14 ± 0.05	1.4 ± 0.2	2.2 ± 0.3		106
Tm	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.08 ± 0.001	0.020 ± 0.001	0.21 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.29 ± 0.02	107
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.020 ± 0.005	0.20 ± 0.02	0.32 ± 0.04		112
Yb	ВСК*	<ПО	0.006 ± 0.001	<ПО	0.60 ± 0.05	0.10 ± 0.01	1.5 ± 0.1	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2	99
	МК	<ПО	0.010 ± 0.002	<ПО	0.60 ± 0.05	0.10 ± 0.02	1.4 ± 0.2	2.1 ± 0.2		95
Lu	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.011 ± 0.001	0.23 ± 0.02	0.33 ± 0.03	0.31 ± 0.03	106
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.014 ± 0.003	0.22 ± 0.03	0.33 ± 0.04		105

*Данные из работы [20]; **ПО — предел обнаружения.

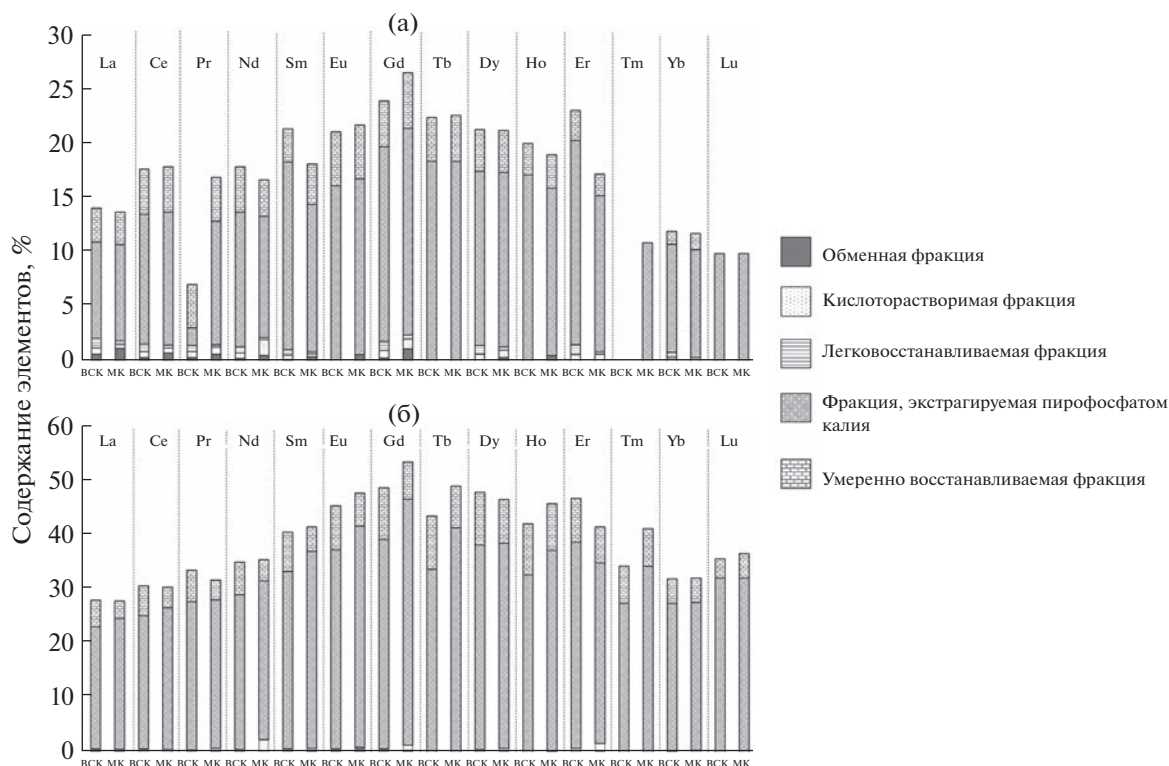


Рис. 1. Распределение РЗЭ в образцах дерново-подзолистой почвы (а) и типичного чернозема (б) при экстрагировании во вращающейся спиральной колонке и микроколоне.

становливаемой фракции, наблюдается более эффективное извлечение с использованием ВСК.

В образце типичного чернозема для ряда РЗЭ (от La до Gd, Dy, Ho, Er) в обменной фракции, полученной при применении ВСК и МК, содержания сопоставимы. В кислоторастворимой фракции содержания РЗЭ также сопоставимы, за исключением Nd, Gd и Er. Для РЗЭ, содержащихся в легковосстанавливаемой фракции, в этом случае более эффективно извлечение с использованием ВСК.

На рис. 2 показано распределение La, Ce и Nd как наиболее представительных элементов, принадлежащих к группе РЗЭ [1]. Сопоставление результатов фракционирования РЗЭ (рис. 2) показало, что содержание РЗЭ для дерново-подзолистой почвы в обменной фракции, экстрагируемой в ВСК, ниже, чем содержание РЗЭ в обменной фракции, полученной в МК. Содержание РЗЭ в кислоторастворимой фракции в целом близки, за исключением неодима. Содержание РЗЭ в легковосстанавливаемой фракции (оксиды марганца), полученной в ВСК, выше содержания РЗЭ во фракции, полученной в МК. Также можно отметить, что содержания данных РЗЭ сопоставимы для фракции, связанной с органическим веществом, и для умеренно восстанавливаемой фракции (аморфные и слабо окристаллизованные оксиды железа и алюминия), полученных в МК и ВСК.

Для типичного чернозема показано, что содержание РЗЭ в легкорастворимой фракции, экстрагируемой в ВСК, в целом соответствует содержанию РЗЭ в легкорастворимой фракции, экстрагируемой в МК. Аналогичная тенденция наблюдается для кислоторастворимой фракции, за исключением неодима и фракции, связанной с органическим веществом. Содержание РЗЭ в легковосстанавливаемой фракции и фракции, связанной с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия, выделенных в ВСК, выше, чем в данных фракциях, полученных с использованием МК.

Статистически значимые различия содержания La, Ce, Nd во фракциях, полученных в ВСК и МК, подтверждены с использованием t -критерия Стьюдента (табл. 3), вычисленного по формуле [21]:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{s^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Для фракции, экстрагируемой пиррофосфатом калия, для La, Ce, Nd статистически значимых различий не наблюдается как для дерново-подзолистой почвы, так и для типичного чернозема. Для дерново-подзолистой почвы значимые различия наблюдаются для лантана в первых трех фракциях, для церия — в обменной и легковосстанавливаемой фракциях, для неодима — в первых трех фракциях и умеренно восстанавливаемой

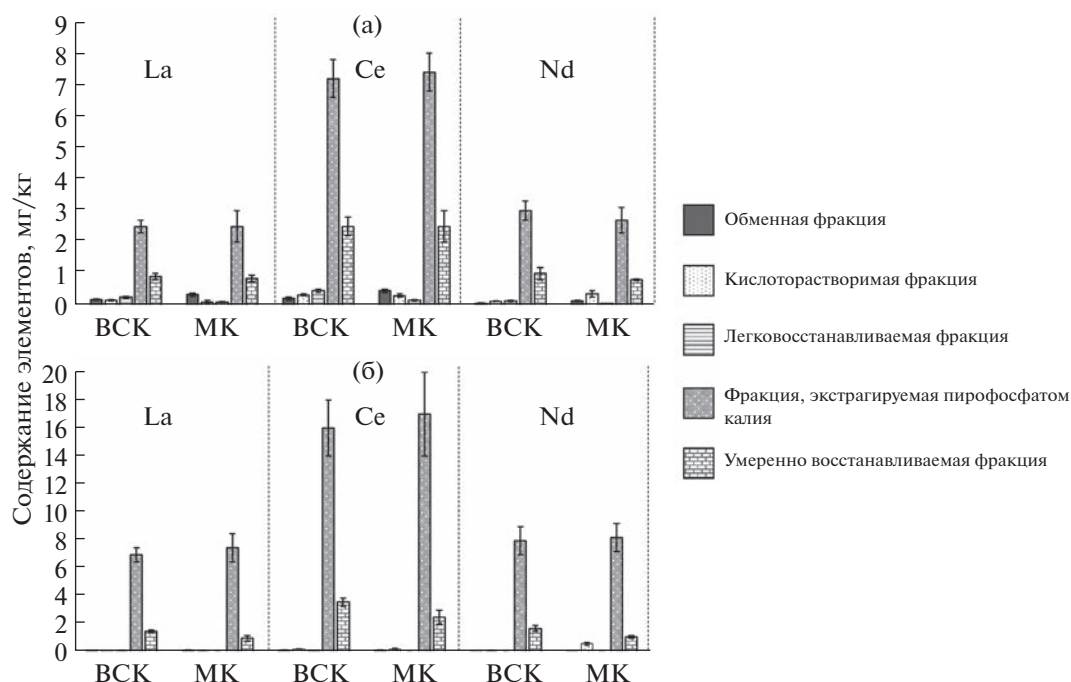


Рис. 2. Сопоставление результатов фракционирования РЗЭ в образцах дерново-подзолистой почвы (а) и типичного чернозема (б), полученных с использованием вращающейся спиральной колонки и микроколонки.

фракции. Для типичного чернозема наблюдаются различия для La и Ce в легковосстанавливаемой и умеренно восстанавливаемой фракциях, для Nd – в первых трех фракциях и в умеренно восстанавливаемой фракции. Следует отметить, что суммарное содержание La, Ce, Nd в первых трех выделенных фракциях для типичного чернозема ниже, чем для дерново-подзолистой почвы, и значимые различия по абсолютной величине для данных фракций пренебрежимо малы.

По-видимому, полученные различия можно объяснить свойствами образцов и особенностями режима перемешивания и контакта жидкой (экстракт) и твердой фаз [9–11].

В ВСК частицы образца могут быть плотно прижатыми к стенкам колонки, что снижает доступность ряда центров связывания РЗЭ. Это, прежде всего, справедливо для минеральных частиц высокой плотности. Менее плотные частицы, например, частицы органического вещества,

Таблица 3. Статистическое сравнение средних содержаний РЗЭ (мг/кг) во фракциях дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, полученных во вращающейся спиральной колонке и микроколонке, с использованием t -критерия Стьюдента* ($t_{4; 0.95} = 2.78$)

Элемент	Водорастворимая и обменная фракции (I); элюент – 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кислоторастворимая фракция (II); элюент – 0.43 М CH_3COOH	Легковосстанавливаемая фракция (III); элюент – 0.1 М раствор $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH 3.6	Фракция, экстрагируемая пирофосфатом калия (IV); элюент – 0.1 М раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11.0	Умеренно восстанавливаемая фракция (V); элюент – 0.1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.2
Дерново-подзолистая почва					
La	13.45	5.92	11.99	0.25	1.77
Ce	4.86	1.04	10.75	0.97	0.60
Nd	13.93	6.41	5.49	1.67	3.11
Типичный чернозем					
La	1.41	1.06	6.27	1.91	7.05
Ce	2.65	0.57	9.02	2.14	7.04
Nd	3.62	14.45	5.88	0.54	12.86

*В таблице приведены значения $t_{\text{эксп}}$.

могут мигрировать внутри колонки под действием асимметричного поля центробежных сил, что увеличивает поверхность контакта между образцом и элюентом [9–11]. В МК частицы образца находятся в виде упакованной массы, через которую пропускают экстрагент [9]. Это может привести к формированию каналов потока экстрагента, что влечет за собой снижение поверхности контакта между образцом и элюентом [9].

Детальное изучение закономерностей изменения эффективности извлечения различных фракций РЗЭ из образцов почв в ВСК и МК требует дальнейших исследований. Однако результаты настоящей работы показывают, что как ВСК, так и МК можно успешно использовать для динамического фракционирования РЗЭ в почвах. При анализе большого количества образцов предпочтительнее применять МК как более простое и доступное устройство.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-50016) в части фракционирования форм РЗЭ с использованием вращающейся спиральной колонки. Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН. Авторы выражают глубокую благодарность Ольге Борисовне Роговой (Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАН) за предоставленные образцы, помощь и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G., Schnug E. Rare earth elements in soils // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2006. V. 37. P. 1381.
2. Белюченко И.С., Муравьев Е.И. Влияние отходов промышленного и сельскохозяйственного производства на физико-химические свойства почв // Экол. вестник Сев. Кавказа. 2009. Т. 5. № 1. С. 84.
3. Федотов П.С. Вращающиеся спиральные колонки в вещественном анализе природных образцов: динамическое фракционирование форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 5. С. 453. (Fedotov P.S. Rotating coiled columns in the speciation analysis of natural samples: Dynamic fractionation of element forms in soils, sludges, and bottom sediments // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 5. P. 399.)
4. Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in the environmental solid samples // J. Environ. Monit. 2002. V. 4. № 6. P. 823.
5. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 7. P. 844.
6. McLaren R.G., Crawford D.W. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils // J. Soil Sci. 1973. V. 24. № 2. P. 172.
7. Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials // J. Environ. Monit. 1999. V. 1. P. 57.
8. Федотов П.С., Спиваков Б.Я. Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 690. (Fedotov P.S., Spivakov B.Ya. Fractionation of elements in soils, sludges and sediments: Batch and dynamic methods // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 7. P. 649.)
9. Rosende M., Savonina E.Yu., Fedotov P.S., Miro M., Cerda V., Wennrich R. Dynamic fractionation of trace metals in soil and sediment samples using rotating coiled column extraction and sequential injection microcolumn extraction: A comparative study // Talanta. 2009. V. 79. P. 1081.
10. Savonina E.Yu., Fedotov P.S., Wennrich R. Continuous-flow fractionation of selenium in contaminated sediment and soil samples using rotating coiled column and microcolumn extraction // Talanta. 2012. V. 88. P. 369.
11. Федотов П.С., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я., Веннрих Р. Возможности гармонизации методов динамического фракционирования форм элементов в почвах и донных отложениях // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 948.
12. Fedotov P.S., Rogova O.B., Dzhendloda R.Kh., Karandashiev V.K. Metal-organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils // Environ. Chem. 2019. V. 16. № 5. P. 323.
13. Rogova O.B., Fedotov P.S., Dzhendloda R.K., Karandashiev V.K. Fractionation and fixation of rare earths elements in soils: Effect of spiking with lanthanum, cerium, and neodymium chlorides // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 1. P. 143.
14. Fedotov P.S., Savonina E.Yu., Wennrich R., Ladonin D.V. Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns // Geoderma. 2007. V. 142. P. 58.
15. Дампилова Б.В., Федотов П.С., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К. Сравнительное изучение методов оценки подвижности форм элементов в загрязненных почвах и техногенных песках в условиях статического и динамического экстрагирования // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 10. С. 944.
16. Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.Ю., Бурмий Ж.П. Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 6.
17. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжёлых металлов в техногенно-загрязнённых почвах. Дис. ... докт. биол. наук. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. 383 с.
18. Neaman A., Mouele F., Trolard F., Bourrie G. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: Applications for studying trace element associations // Appl. Geochem. 2004. V. 19. P. 973.
19. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods / Ed. Wilson M.J. Dordrecht: Springer, 1994. 367 p.
20. Шатрова Ю.Н., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С. Сравнительное изучение схем фракционирования форм редкоземельных элементов в почвах в режиме динамического экстрагирования // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 10. С. 906.
21. Основы аналитической химии / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Издательский центр "Академия", 2012. 384 с.

УДК 543.054.2/.9

ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК РАЗЛИЧНОГО ТИПА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЗЭ ДЛЯ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

© 2023 г. В. Е. Огнев^а, А. О. Хлуднева^а, Е. А. Захарченко^а, А. В. Жилкина^а, Д. Н. Догадкин^а, В. И. Казин^а, Д. А. Тюрин^а, И. Н. Громяк^а, В. П. Колотов^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kolotov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследованы различные способы окисления углеродных нанотрубок (УНТ) разного типа в средах азотной кислоты и смеси азотной и серной кислот при различных температуре и длительности воздействия. Найдены условия окисления, обеспечивающие высокую сорбционную активность сорбентов по отношению к РЗЭ. Окисленные УНТ охарактеризованы методами кислотно-основного титрования, сканирующей электронной микроскопии, определен электрокинетический (ζ) потенциал суспензий нанотрубок в зависимости от pH. Методами МС/АЭС-ИСП определен элементный состав УНТ. Определена сорбционная способность окисленных УНТ по отношению к широкому кругу элементов. Установлена их уникальная селективность по отношению к РЗЭ. Доказана возможность использования окисленных УНТ для эффективного сорбционного концентрирования РЗЭ с целью определения их ультрамалых концентраций в горных породах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, Таунит, химическое окисление, характеристика, сорбционное концентрирование, РЗЭ.

DOI: 10.31857/S0044450223050109, EDN: MIQNON

Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются рядом уникальных свойств, в том числе большой удельной поверхностью, высокопористой и полый структурой [1], могут быть получены с высокой степенью чистоты и являются перспективными материалами для использования в качестве сорбентов неорганических и органических аналитов [2–5]. Расширение возможностей применения УНТ в анализе, повышение их эффективности как сорбентов требует разработки простых и надежных способов их очистки и модификации, исследования их состава, структуры, физико-химических свойств, а также понимания механизма сорбции аналитов.

При концентрировании аналитов УНТ возможна реализация различных механизмов сорбции, связанная как с особенностями наноструктуры и поверхности УНТ, так и с их способностью к различным взаимодействиям: гидрофобным, диполь-дипольным, π – π -взаимодействиям, образованию водородных и других связей. Сорбционные центры УНТ могут быть как внешними, расположенными на поверхности и между поверхностями

соседних нанотрубок в пучке, так и внутренними, находящимися внутри нанотрубки и в “межузельных” каналах между нанотрубками [1, 2]. В этом случае сорбство УНТ и молекул адсорбата будет определяться их водородными, π – π - и электростатическими взаимодействиями [6, 7].

Блокировать внешние сорбционные центры, изменяя свойства УНТ и загрязняя их, могут побочные продукты реакции синтеза УНТ (от 30 до 70% по массе) [8] — аморфные формы углерода, а также частицы катализатора [2]. Очистка и окисление [9] являются важными этапами подготовки материала, особенно в случае его последующего использования для решения задач аналитической химии. Очистка от примесей катализаторов, используемых при синтезе, может осуществляться обработкой кислотой (например, соляной), а для очистки от аморфного углерода, более реакционноспособного, чем УНТ, используют окисление. Возможна также дальнейшая модификация УНТ, которая может придавать им самые различные физические и химические свойства. Модифика-

цию УНТ можно разделить на нековалентную и химическую (ковалентную) [2]. Также в нанотрубки, подобно фуллеренам, возможно эндоед-ральное введение молекул в полость [6]. Ковалентная модификация может осуществляться на-прямую с участием стенок нанотрубок, либо через функциональные группы, которые могут присутствовать изначально при синтезе УНТ или образовываться в результате окисления. Отметим, что окисление также приводит к ковалент-ной модификации УНТ за счет создания на по-верхности химически активных группировок (карбоксильных, гидроксильных и др.). Продук-ты разрушения после окислительной обработки можно удалить последующей щелочной обработ-кой [8].

Окисление УНТ расширяет круг применения этого материала как сорбента для катионов ме-таллов, включая редкоземельные (РЗЭ) и транс-урановые элементы. В этом случае сорбция кати-онов возможна не только за счет адсорбции, но и преимущественно за счет хемосорбции на карбоксильных и гидроксильных группах, при которой протон замещается на катион металла [10, 11]. Отмечается, что число функциональных групп, образующихся при окислении, и, соответ-ственно, сорбционные свойства окисленных УНТ существенно зависят от способа окисли-тельной модификации и условий окисления [6].

При окислении нанотрубок в основном обра-зуются карбоксильные группы, в меньшей степе-ни возможно образование гидроксильных, кар-бонильных, а также лактонных и лактольных групп [12]. Окисление УНТ может происходить на открытых концах нанотрубок (т.е. на атомах углерода в sp^3 -гибридизации) и на дефектах структуры боковой поверхности УНТ (пятичлен-ный или семичленный вместо шестичленного цикла [13]). Сообщается также о возможности об-разования групп на “шапочках” (структурах, за-крывающих концы нанотрубок), поскольку структура их схожа с фуллеренами [1] и атомы бо-лее реакционноспособны, чем на боковой по-верхности. Использование окислителей, особен-но в жидкой фазе, приводит к открытию “шапо-чек”. Термическая обработка окисленных УНТ может привести к удалению функциональных групп с сохранением структуры.

Известны различные способы окисления УНТ: потоком газа (например, воздуха [14], кис-лорода [15], озона [16]), в плазме и в жидкости. Часто в качестве окислителя в жидкой фазе ис-пользуют азотную кислоту либо отдельно, либо в смеси с серной кислотой. Возможно применение перманганата калия, пероксида водорода, перок-содисульфата аммония, гипохлорита натрия. При обработке O_2 , O_3 , H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ на поверхно-сти УНТ образуются преимущественно карбо-

нильные и гидроксильные группы [17], а при окислении азотной и серной кислотами — карбоксильные и гидроксильные [18, 19]. Важ-ным достоинством окисления многостенных на-нотрубок газом-окислителем при оптимальных термических условиях является сохранение боко-вой поверхностной структуры, образование функциональных групп как на поверхности, так и внутри ее. Обработка кислотами, особенно сме-сью $HNO_3 + H_2SO_4$, может приводить к появле-нию новых дефектов и нарушению регулярной структуры, а в жестких условиях при повышен-ной температуре и длительном воздействии — к укорочению нанотрубок и даже полному их рас-творению [20]. Ультразвуковое воздействие также может способствовать этим процессам. Анализ публикаций показал прямую связь увеличения концентрации функциональных групп (в основ-ном карбоксильных) с увеличением concentra-ций кислот в водной среде [21], концентрации серной кислоты в паре H_2SO_4/HNO_3 [22], темпе-ратуры [23] и длительности обработки [24]. Наи-более часто используют смесь кислот $H_2SO_4-HNO_3$ (3 : 1) [22]. Золь окисленных УНТ при этом хорошо стабилизирован в воде, однако структура нанотрубок в нем существенно нарушена. Ис-пользование смеси $HNO_3-H_2SO_4$ (3 : 1) практиче-ски не разрушает структуру УНТ, но такие мате-риалы характеризуются невысокой концентраци-ей карбоксильных групп. Авторы работ [23, 25] получили стабилизированную диспергирован-ную смесь после длительной обработки только азотной кислотой. Использование разбавленных водой смесей серной и азотной кислот позволи-ло, с одной стороны, не нарушать заметно струк-туру нанотрубок, с другой стороны, максимально увеличить число функциональных групп [21, 24]. Таким образом, становится ясна важность выбо-ра способа очистки, окисления и методики стаби-лизации окисленных УНТ в жидкой фазе, сохра-нения графеновой структуры, увеличения коли-чества функциональных групп, участвующих в процессах комплексообразования и сорбционно-го извлечения ионов металлов.

Результаты сорбции катионов с использовани-ем окисленных УНТ зависят также от размера и заряда иона металла, свойств поверхности нано-трубок, кислотности раствора и его ионной силы, несомненно, имеет место также стерический эф-фект. Хемосорбция катионов металлов постепен-но возрастает при уменьшении кислотности со значения изоэлектрической точки до оптималь-ного, а затем постепенно убывает. Гидроксоком-плексы металлов также связываются с окислен-ными УНТ водородными связями. Так, в широ-ком диапазоне pH 1.5–8 УНТ проявляют сорбционную активность по отношению к РЗЭ, оптимальное значение кислотности (pH) для

сорбции РЗЭ составляет по одним данным 5–5.5 [13], по другим – 4 [26].

Окисление УНТ может также решить еще одну из проблем использования немодифицированных УНТ – большую склонность к агрегации и высокую гидрофобность, которые не позволяют получить устойчивую взвесь в водной среде и других растворителях, что связано с избыточной поверхностной энергией и сильными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [1]. Напротив, дисперсные гидрофильные системы окисленных УНТ устойчивы во многих средах, в том числе и в воде, что способствует улучшению их сорбционных свойств. Наличие в окисленных УНТ карбоксильных и гидроксильных групп, имеющих заряд, влияет на стабилизацию, а их число на “растворимость” (критическую концентрацию коагуляции) суспензии/золя УНТ в воде [22, 27–29]. Важным параметром для оценки стабильности системы является ζ -потенциал, который становится более отрицательным при увеличении числа групп при фиксированном значении pH [30, 31]. Изoeлектрическая точка – значение pH, выше которого поверхность УНТ заряжается отрицательно, – еще один важный параметр.

Приведенные выше факты показывают, насколько важными для определения механизма сорбции, условий извлечения и оценки эффективности УНТ являются характеристика нанотрубок и исследование структуры материала. Наиболее часто для этих целей используют сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию для анализа размеров и структуры УНТ, примесей, термогравиметрический анализ для оценки содержания углерода и косвенной оценки степени окисления и чистоты нанотрубок, рамановскую спектроскопию для получения структурных характеристик УНТ и определения степени кристалличности, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье для качественного определения функциональных групп (ФГ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию для прямой оценки окисления поверхности и другие методы.

Простым по исполнению и надежным по возможности определения числа гидроксильных, карбоксильных и лактонных групп является титрование по Бёму [32, 33]. Метод основан на разнице в константах кислотности каждой из этих групп. В качестве титранта используются следующие основания: NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃. Гидрокарбонат натрия реагирует лишь с карбоксильными группами, карбонат натрия еще и с лактонными группами, а гидроксид натрия – со всеми группами. Титрование отделенного от УНТ избытка основания проводят кислотой (прямое титрование) до pH ~ 4.8 [32] либо обрабатывают

кислотой и титруют таким слабым основанием, как карбонат натрия (обратное титрование) [33].

Одним из перспективных направлений практического применения нанотрубок в качестве сорбентов является их использование в процедурах пробоподготовки в неорганическом анализе. Это обусловлено не только их сорбционной активностью, но и возможностью обеспечения высокой степени чистоты, а также доступностью благодаря совершенствованию технологии их получения. Возможности использования УНТ для предварительного концентрирования тяжелых металлов, радионуклидов и редкоземельных элементов приведены в ряде статей и обзоров [2, 3]. УНТ используют в анализе как в статических, так и в динамических условиях, последующее определение элементов обычно проводят после десорбции 0.1 М HNO₃ различными инструментальными методами. Так, в работах [34, 35] исследована зависимость сорбционной способности УНТ от типа катализаторов, используемых при синтезе, и от способа их окисления. С применением окисленных УНТ разработан ряд методик атомно-спектрального определения тяжелых, токсичных и благородных металлов непосредственно в фазе сорбента или после десорбции. В работе [36] многостенные УНТ, предварительно обработанные концентрированной азотной кислотой, использовали в динамическом режиме в виде колонок для концентрирования Cd, Mn and Ni в озерных водах и различных природных объектах (ветки и листья) с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) после десорбции. В работе [37] описаны методики анализа природных вод, речного ила и гречневой крупы с применением пламенного атомно-абсорбционного и дугового атомно-эмиссионного методов и углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования примесей Cu, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn в динамическом режиме. Сорбционные материалы на основе УНТ, в том числе и окисленные, в последние несколько лет предлагают использовать в процессах переработки и кондиционирования различных типов отходов радиохимических производств. Различные аспекты их применения, в том числе особенности сорбции элементов (механизм, термодинамика и кинетика), возможности десорбции, химическая и радиационная устойчивость в основном по отношению к актинидам и РЗЭ, рассмотрены и обобщены в ряде публикаций [7, 38–41].

Одной из перспективных областей применения УНТ является решение задач определения ультранизких (менее 10⁻⁷%) концентраций РЗЭ в горных породах в сочетании с МС-ИСП и создания новых подходов к обработке экспериментальных данных. Включение в процедуру пробо-

подготовки стадии предварительного концентрирования с использованием УНТ в этом случае является оптимальным решением, позволяющим существенно улучшить метрологические характеристики анализа.

В России в ООО “Нанотехцентр” (Тамбов) в промышленных масштабах (более 2.5 т/год) выпускаются многостенные УНТ серии Таунит, представляющие собой квазиодномерные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренними каналами [42, 43]. УНТ Таунит обладают сорбционной активностью по отношению к ряду актинидов и РЗЭ (U(VI), Np(V), Am(III), Pu(IV), Eu(III)) в нейтральных, слабокислых и слабощелочных водных растворах [44, 45]. В работах [46, 47] приводятся сведения о получении и сорбционных свойствах модифицированных форм УНТ Таунит – твердофазных экстрагентов с нековалентно закрепленными азот- и фосфорорганическими лигандами. Окислительная модификация УНТ Таунит как материалов с развитой поверхностью, хорошими эксплуатационными свойствами и доступных для практического применения представляет особый интерес для придания новых сорбционных свойств этим материалам, повышения их селективности по отношению РЗЭ.

Целью работы является получение модифицированных сорбционных материалов на основе УНТ Таунит путем их окисления; разработка методики окисления УНТ, обеспечивающей оптимальную концентрацию функциональных карбоксильных групп на поверхности; исследование сорбционных свойств по отношению к широкому кругу элементов, включая и РЗЭ; проведение характеристики полученных сорбционных материалов с использованием различных методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. Для окисления использовали углеродные нанотрубки двух типов производства ООО “Нанотехцентр” (Тамбов): Таунит – нанотрубки с конической ориентацией углеродных слоев ($d_{\text{вн}} = 10\text{--}20$ нм), дополнительно очищенные в 30%-ной HNO_3 в течение часа при 60° и промытые дистиллированной водой до нейтральной реакции среды, и G-183 – нанотрубки с цилиндрической ориентацией слоев ($d_{\text{вн}} = 8\text{--}15$ нм), короткие, очищенные от катализатора в соляной кислоте и промытые дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

В качестве окисляющих агентов для модификации УНТ использовали концентрированные кислоты – HNO_3 , 65% и H_2SO_4 , 95–98% (Merck, Германия); для минерализации УНТ в микровол-

новой системе – HNO_3 , 65% (Merck, Германия) и H_2O_2 , 30%, ос. ч.

Для титрования УНТ по Бему использовали растворы реактивов х. ч.: 0.1 М HCl ; 0.01 N Na_2CO_3 ; 0.1 М NaOH ; 0.01 М NaHCO_3 .

Рабочие растворы для оценки эффективности сорбентов с концентрацией по каждому элементу 0.1 мкг/мл и pH 2.2 готовили разбавлением стандартного раствора “68 Element Standards ICP-MS-68A” (Solution A и Solution B, концентрация всех элементов 10 мкг/мл в 2%-ной HNO_3) (High-Purity Standards, США).

Кислотность (pH) водной фазы устанавливали с использованием буферного водного раствора трис(гидроксиметил)аминометана – трис-буфера ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Китай).

В качестве тестового образца горной породы использовали стандартный образец базальта BCR-2 (U.S. Geological Survey). Кислотную минерализацию образца BCR-2 проводили в открытой системе по разработанной нами методике [48].

Приборы и оборудование. Для определения содержания элементов в исследуемых образцах методом МС-ИСП применяли спектрометр X Series II (Thermo Scientific, США), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье (2°C). В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты 99.998%. Мощность плазмы составляла 1400 Вт, скорость плазмообразующего потока аргона – 13 л/мин, скорость вспомогательного потока аргона – 1.25 л/мин, скорость распылительного потока аргона – 0.88 л/мин, глубина плазмотбора – 105 отн. ед., скорость подачи раствора в плазму 1 мл/мин, температура в распылительной камере – 2°C , уровень $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 2\%$, уровень $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 3\%$. Для контроля дрейфа сигнала и компенсации этого эффекта в ходе обработки результатов в качестве внутреннего стандарта использовали индий, который добавляли в исследуемые растворы из расчета 10 мкг/л. Градуировочные зависимости элементов получали, используя стандартный раствор 68 Element Standards ICP-MS-68A (Solution A и Solution B). Концентрации элементов в анализируемых растворах находили с использованием программного обеспечения спектрометра PlasmaLab. Для определения содержания элементов использовали программу iPlasma-ProQuad, разработанную в нашей лаборатории [49]. Дополнительную обработку результатов проводили средствами программ MS Access и Excel.

Для определения содержания элементов в исследуемых образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) использовали плазменный

спектрометр ICAP–6500 Duo (Thermo Scientific, США). Спектральный диапазон (166–847 нм) регистрируется высокочувствительным полупроводниковым детектором CID. Оптический блок прибора термостабилизирован, продувается аргоном. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты 99.993%. Мощность плазмы составляла 1150 Вт, скорость плазмообразующего потока аргона – 0.5 л/мин, транспортирующего потока – 0.55 л/мин, охлаждающего потока – 12 л/мин. Концентрации элементов в анализируемых растворах определяли с использованием программного аналитического обеспечения iTEVA. Для построения градуировочных графиков использовали многоэлементные стандартные растворы Merck ICP-multi-element standard solution (Германия): Al, Ba, Ca, Cd Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn (CO IV); Mo, V, Ti (CO XVI), Zr (CO XVII); и High-Purity standards (США): Р и S. Растворы сравнения 0.1–10 мг/л готовили методом последовательного разбавления.

Структуру углеродных наноматериалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3 (TESCAN, Чехия). Источником электронов служил автоэмиссионный катод Шоттки. Диапазон энергий электронного пучка, падающего на образец: от 200 эВ до 30 кэВ (от 50 эВ с опцией торможения пучка BDT *). Ток пучка: от 2 пА до 400 нА с непрерывной регулировкой. Для изменения тока пучка в качестве устройства смены апертур используется электромагнитная линза. Максимальное поле обзора составляло более 8 мм при WD = 10 мм и более 50 мм при максимальном WD. Использовали режим высокого вакуума. Разрешение системы составило 1.2 нм при энергии пучка 30 кэВ (детектор SE), 3.5 нм при энергии пучка 1 кэВ (детектор In-Beam SE) и 1.8 нм при энергии пучка 1 кэВ (опция торможения пучка BDT).

Для получения зависимости электрокинетического (ζ) потенциала УНТ от pH использовали высокоэффективный двухугловой анализатор размеров частиц и молекул Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Концентрация УНТ в суспензиях составляла 0.02 мг/мл. Необходимые значения pH достигали регулированием соотношения в системе трис-буфер–HNO₃–вода.

Для отделения УНМ от растворов использовали высокоскоростную лабораторную центрифугу с охлаждением SIGMA 3–30KS (максимальное ускорение 65000xg). Центрифугирование проводили в пробирках объемом 50 мл при скорости центрифугирования от 8000 до 21 000 об./мин.

Растворы и сорбенты перемешивали с помощью ротационного смесителя RM–1 (ELMI, Латвия).

Для минерализации образцов УНТ использовали автоклавы EasyPrep микроволновой системы (СЕМ) объемом 100 мл. Мощность излучения составляла 1600 Вт при частоте излучения 2450 Гц.

Для ультразвукового диспергирования проб использовали диспергатор МЭФ93.Т (МЭЛФИЗ) и баню ПСБ–2835–05 “Экотон” (ПСБ–Галс, Россия).

В процессе синтеза окисленных УНТ использовали роторный испаритель Stegler R-213b (Senco, Китай).

Сорбционное извлечение элементов проводили в статическом режиме. В пластиковые пробирки объемом 15 мл помещали 20 мг сухого сорбента, добавляли 10 мл исследуемого раствора или раствора после разложения геологического образца (pH 2.2) и перемешивали в течение часа. После сорбции суспензии центрифугировали в течение 1 ч при частоте вращения 8000 об/мин для отделения сорбента. Отбирали 0.5 мл жидкости над сорбентом, аликвоту разбавляли 2%-ной HNO₃ в пять раз и растворы анализировали методом МС-ИСП. Степень извлечения каждого элемента рассчитывали по разности концентраций элемента в растворе до и после сорбции.

Коэффициенты распределения элементов рассчитывали на основании данных, полученных при сорбции из многоэлементного стандартного раствора 68 Element Standards ICP–MS–68A (Solution A и Solution B) при pH 2.2. Соотношение объема раствора и массы сорбента 500 мл/г. Время контакта – 2 ч, исходные концентрации элементов в растворе 1.3×10^{-2} мкг/мл, равновесные концентрации – $(0.2–1.5) \times 10^{-3}$ мкг/мл.

Химическая модификация углеродных нанотрубок. Окисление УНТ (Таунит и G–183) проводили путем обработки исходных нанотрубок либо азотной кислотой, либо смесью азотной и серной кислот. Для выбора соотношения содержаний нанотрубок и кислот в смеси в качестве основы использовали данные, представленные в публикации [22].

В двухгорлую колбу (500 мл), снабженную термометром и обратным холодильником, помещали 2 г исходных УНТ, добавляли в 200 мл конц. HNO₃ кислоты или смеси конц. HNO₃ и H₂SO₄ и выдерживали смесь на ультразвуковой бане в течение 1 ч. Затем смесь нагревали при перемешивании магнитной мешалкой на песчаной бане при выбранной температуре (в диапазоне от 70 до 105°C) в течение 4–8 ч. После окончания синтеза содержимое колбы переносили в стакан объемом 2000 мл. Остатки материала со стенок реакцион-

Таблица 1. Условия окисления углеродных нанотрубок и выход конечного продукта

Исходные УНТ	Окислитель	Условия окисления	Выход, %
Таунит	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) {№ 3}	85–95°C, 6 ч	23
		80–85°C, 4 ч	77
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) 50%-ный раствор в воде HNO_3 , {№1}	90–95°C, 8 ч	88
		95–105°C, 8 ч	87
G–183	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (1 : 1)	75–90°C, 4 ч	40
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (1 : 3)	70–80°C, 4 ч	89
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1) {№ 4}	60–70°C, 4 ч	71
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1)	95–105°C, 4 ч	2
	HNO_3 {№2}	70–75°C, 8 ч	95
		90–95°C, 8 ч	90

ной колбы смывали дистиллированной водой (общий объем жидкости составил около 1.7 л).

После окисления УНТ многократно (не менее пяти раз) промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \geq 1$. Общий объем водной фазы составлял 10–15 л. Заключительную промывку проводили бидистиллированной водой (200–300 мл). Кислотность последней порции промывки УНТ составляла $\sim \text{pH} 5$. Осадок отделяли как декантацией водной фазы над осадком, так и центрифугированием. Взвесь центрифугировали порциями по 30 мл в конических пробирках объемом 50 мл при 6000–8000 об/мин в течение 10–30 мин.

Конечный продукт получали либо в виде суспензии с содержанием сухого вещества от 5 до 80 мг/мл, либо в виде порошка. Для получения порошка УНТ взвесь окисленных нанотрубок после промывки бидистиллированной водой переносили в круглодонную колбу роторного испарителя объемом 500 мл. Выпаривание проводили при разрежении, обеспечиваемом водоструйным насосом, и при температуре 58°C. Остаток высушивали в сушильном шкафу при 85°C. Условия окисления УНТ и выходы конечного продукта при разных синтезах приведены в табл. 1.

Полученные результаты показали, что наиболее устойчивые суспензии (свидетельствующие о высокой гидрофильности материала) получаются при окислении нанотрубок обоих типов смесью $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1). Однако жесткие температурные условия, длительный нагрев при 95–105°C приводят к тому, что массовый выход в этом случае очень мал (2–23%), что может быть связано с возможным разрушением структуры нанотрубок. Для увеличения выхода окисленных трубок необходимо использовать более “мягкие” условия: обработку УНТ в среде конц. HNO_3 , уменьшение температуры и продолжительности воздействия, обработку смесью кислот с более низким содержа-

нием H_2SO_4 . Однако при использовании разбавленных кислот (50%-ный раствор смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1)) суспензия вообще не образуется, что косвенно свидетельствует о неэффективности процесса окисления. Конечный продукт полностью выпадает в осадок и схож по седиментационным свойствам с исходными нанотрубками. Отметим также, что более короткие нанотрубки G–183 подвергаются окислению и образуют устойчивые суспензии гораздо легче, чем Таунит. Однако при этом велика опасность деградации нанотрубок (вплоть до полного разложения) при повышении температуры–времени воздействия–кислотности. Так, в условиях эксперимента ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1), 90–95°C, время воздействия 8 ч) при окислении G–183 происходит практически полная деструкция наноматериала, а выход крайне мал (<2%).

Таким образом, окисление УНТ в мягких условиях: Таунит/G–183: HNO_3 , 95–105°C, 8 ч {№ 1, № 2}; Таунит: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3:1), 80–85°C, 4 ч {№ 3}; G–183: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2:1), 60–70°C, 4 ч {№ 4} приводит к выходам УНТ, близким к количественному. При этом процедура отделения взвеси от жидкой фазы не вызывает затруднений.

Кислотная минерализация углеродных нанотрубок. Весьма привлекательной выглядит возможность последующего определения элементов, сконцентрированных на УНТ, без проведения десорбции. В этой связи рассмотрели способы их быстрого кислотного разложения в микроволновой системе. В зависимости от массы образца применяли два варианта разложения. К образцам УНТ массой менее 50 мг добавляли 5 мл 65%-ной HNO_3 , 1 мл 30%-ного H_2O_2 и нагревали в течение 15 мин до 220°C. Температуру поддерживали в системе в течение 45 мин, после чего автоклавы охлаждали до 40°C. Для образцов массой от 50 до 80 мг разложение проводили в два этапа, чтобы избежать образования избыточного давления в

автоклавах. На первом этапе к образцам добавляли реагенты (65%-ную HNO_3 и 30%-ный H_2O_2) в тех же соотношениях, но нагревание проводили при меньшей температуре (до 200°C), которую поддерживали в течение 30 мин, после чего автоклавы охлаждали до 40°C и скармливали образовавшиеся в результате реакции газы. Далее в автоклавы добавляли по 1 мл 65%-ной HNO_3 и снова проводили нагрев в условиях нагрева малых навесок образцов. После охлаждения автоклавов до 40°C полученные растворы количественно переносили во фторопластовые сосуды и упаривали на плитке до остаточного объема 0.1–0.2 мл, а затем количественно переносили в пластиковые пробирки, доводя 2%-ной HNO_3 объем до 10 мл, и определяли элементы методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. При определении сорбционной емкости по лантану после охлаждения автоклавов до 40°C полученные растворы количественно переносили в пластиковые пробирки объемом 50 мл, сначала доводя объем до 25 мл 2%-ной HNO_3 , а затем до 50 мл бидистиллированной водой, и определяли лантан методом АЭС-ИСП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование окисленных углеродных нанотрубок. *Определение концентрации функциональных групп титриметрическим методом.* Определение концентрации каждого класса функциональных групп, образовавшихся на поверхности УНТ в результате окисления (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, лактонных и лактольных) [12], возможно благодаря различиям в их константах кислотности. Карбонильные группы (или “хинонные”), являющиеся жесткими основаниями Льюиса, могут образовывать полуацетали с таким сильным основанием, как этилат натрия (в среде абсолютного спирта) [33]. Определение других групп значительно проще и возможно титриметрическим методом в водной среде.

Мы использовали прямое титрование соляной кислотой вместе с косвенным титрованием карбонатом натрия, поскольку именно эти способы наименее трудоемки и не подвержены влиянию CO_2 , содержащегося в воздухе. Для некоторых образцов дополнительно проводили титрование карбоксильных групп раствором гидрокарбоната натрия. Эксперименты проводили на исходных и окисленных пробах, используя по 2–3 параллельные навески. Масса проб УНТ составляла от 15 до 40 мг. Для УНТ, приготовленных в виде суспензий, отбирали аликвоты в кварцевый тигель, выпаривали воду на плитке до постоянной массы. Затем тигель помещали в плоскодонную колбу, добавляли 30 мл 0.1 М раствора NaOH для одновременного определения всех групп. Для определения только карбоксильных групп к пробам до-

бавляли 30 мл 0.01 М раствора NaHCO_3 . Отдельно для каждой серии готовили контрольный раствор, не содержащий УНТ. Содержимое обрабатывали на ультразвуковой бане в течение 10 мин, затем перемешивали на шейкере в течение 48 ч. Далее суспензию переносили в пробирку, промывали и доводили дистиллированной водой до объема 50 мл, для ускорения седиментации УНТ к взвеси добавляли 250–500 мг NaCl , выдерживали в течение 24 ч. Для прямого титрования соляной кислотой отбирали 5 мл раствора, добавляли 10–15 мл воды, титровали 0.01 М HCl . Для косвенного титрования карбонатом натрия отбирали 5 мл, добавляли 5 мл 0.1 М HCl , 10 мл воды и титровали 0.01 N раствором Na_2CO_3 . Каждую пробу титровали 2–3 раза. Кривую титрования строили по показанию рН-метра, а точку эквивалентности титрования рассчитывали по графику первой производной dpH/dV_T .

В табл. 2 представлены результаты титрования по определению как общей концентрации функциональных групп, так и только карбоксильных групп. Результаты титрования подтверждают, что с увеличением общего количества функциональных групп на поверхности сорбента возрастает и количество карбоксильных групп, отвечающих за образование комплексов с ионами металлов при их извлечении, причем пропорционально “жесткости” условий синтеза УНТ. Низкий выход функциональных групп в случае нанотрубок, окисленных HNO_3 ($95\text{--}105^\circ\text{C}$, 8 ч), возможно, связан с регенерацией структурных дефектов и удалением аморфной части углерода [50].

Таким образом, наиболее оптимальными с точки зрения получения УНТ с высокой долей карбоксильных групп можно считать следующие условия эксперимента (табл. 1–2): Таунит № 1, G–183 № 2, Таунит № 3, G–183 № 4.

Оценка сорбционной емкости нанотрубок. Важной характеристикой УНТ является их сорбционная емкость по целевому элементу, которая опосредованно связана с концентрацией функциональных групп и, возможно, с другими свойствами. Для оценки емкости УНТ по РЗЭ использовали раствор лантана. Насыщение исходных и окисленных нанотрубок (Таунит № 1, G–183 № 2, Таунит № 3, G–183 № 4) проводили из растворов La ($c_{\text{La}} = 1 \text{ мг/мл}$) при рН 3 и 6. Раствор лантана получали растворением $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в бидистиллированной воде с добавлением 2%-ной HNO_3 до рН 3 или растворением в 0.1 М растворе трис-буфера с добавлением 3 М HNO_3 и бидистиллированной воды до рН 6.

К навескам УНТ массой 170 г добавляли 30 мл раствора лантана, встряхивали на перемешивающем устройстве в течение суток, затем полученные растворы центрифугировали при 8000 об/мин и промывали три раза 20 мл бидистиллированной

Таблица 2. Результаты титрования углеродных нанотрубок для определения общей концентрации функциональных групп и карбоксильных групп

Исходные УНТ	Условия окисления	$c_{\text{функц. групп, ммоль/г}}$	$c_{\text{COOH-групп, ммоль/г}}$
Таунит	—	1	0.2
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (3 : 1), 85–95°C, 6 ч	13	—
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (3 : 1), 80–85°C, 4 ч {№ 3}	4.5	3.3
	HNO ₃ , 95–105°C, 8 ч {№ 1}	2	0.5
G–183	—	2	0.5
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (1 : 1), 75–90°C, 4 ч	4	—
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (1 : 3), 70–80°C, 4 ч	2	—
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4}	4	2.8
	HNO ₃ , 70–75°C, 8 ч	4.5	0.5
	HNO ₃ , 95–105°C, 8 ч {№ 2}	1.5	1.2

Таблица 3. Оценка емкости по лантану (мг/г) исходных нанотрубок и нанотрубок, окисленных в разных условиях

УНТ	Условия окисления	Условия извлечения	La, мг/г (ммоль/г)
Таунит	—	Раствор трис-буфера, pH 6	16 (0.12)
	HNO ₃ , 95–105°C, 8 ч {№ 1}		33 (0.24)
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (3 : 1), 80–85°C, 4 ч {№ 3}		60 (0.43)
G–183	—		11 (0.08)
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4}		64 (0.46)
	HNO ₃ , 95–105°C, 8 ч {№ 2}		83 (0.60)
	—	H ₂ O, pH 3	1 (0.01)
	H ₂ SO ₄ —HNO ₃ (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4}		55 (0.40)
	HNO ₃ , 95–105°C, 8 ч {№ 2}		28 (0.20)

воды с последующим центрифугированием и отделением УНТ от водной фазы. Отмытые сорбенты переносили в керамические тигли и сушили при 95°C в течение 12 ч. Насыщенные лантаном УНТ переводили в раствор методом кислотной минерализации в микроволновой системе MARS–5 и определяли в полученных растворах лантан методом АЭС-ИСП по линиям 333.7, 379.4, 412.3, 419.6 нм. Результаты определения сорбционной емкости приведены в табл. 3.

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что прямая корреляция между результатами титрования и результатами по насыщению наблюдается не во всех случаях. Для окисленных УНТ Таунит (насыщение в буферном растворе) и для окисленных УНТ G–183 (насыщение в воде) прослеживается зависимость сорбционной емкости (мг/г) от количества карбоксильных групп (по данным титрования). В то же время результаты измерения сорбционной емкости в буферном растворе для УНТ G–183, окисленных HNO₃, выше, чем для УНТ, окисленных смесью кислот. Очевидно, окис-

ление трубок ведет к значительному росту сорбционной емкости УНТ. Использование трис-буфера заметно не сказывается на сорбционной емкости УНТ, а повышение pH до 6 ведет к незначительному увеличению сорбционной емкости

Исследование структуры углеродных нанотрубок методом сканирующей электронной микроскопии. Снимки СЭМ исходных и окисленных материалов представлены на рис. 1. Исходные нанотрубки Таунит и G–183 характеризуются однородной структурой нитевидных образований, сплетенных в клубки. Диаметр нанотрубок G–183 составляет 20–30 нм, Таунит — 60–80 нм. При сравнении исходных УНТ с продуктами, полученными в ходе окисления смесью серной и азотной кислот, наблюдается заметное уменьшение длины нанотрубок с 0.5–1 мкм до 0.2–1 мкм. При использовании для окисления только азотной кислоты длина трубок практически не изменяется при сохранении их структуры. Результаты измерения размеров УНТ приведены в табл. 4.

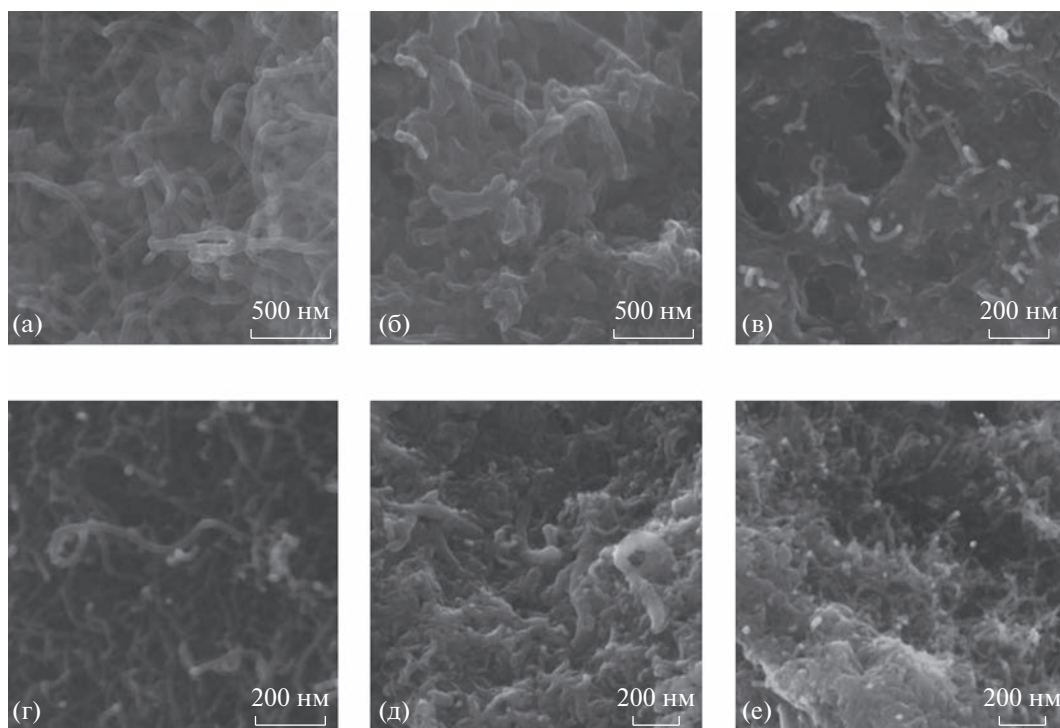


Рис. 1. СЭМ-изображения исходных и окисленных углеродных нанотрубок. (а) – Таунит; (б) – Таунит, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) {№ 3}; (в) – Таунит, окисленный HNO_3 {№ 1}; (г) – G–183; (д) – G–183, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1) {№ 4}; (е) – G–183, окисленный HNO_3 {№ 2}.

Устойчивость водных суспензий в зависимости от pH. Зависимость ζ -потенциала от pH на УНТ G–183 и Таунит представлена на рис. 2. Из представленных данных можно выделить для исходных нанотрубок кривую с изоэлектрической точкой поверхности при pH около 2. Для окисленных УНТ такая зависимость наблюдается только для нанотрубок G–183, окисленных в HNO_3 . Для остальных же изоэлектрическая точка, скорее всего, находится в области pH 1. Данные согласуются с результатами, представленными в работах [51, 52]. Смещение изоэлектрической точки, вероятно, обусловлено использованием трис-буфера и HNO_3 .

По данным электрокинетического потенциала можно сделать вывод об устойчивости коллоид-

ной системы. Система считается устойчивой, если значения ζ -потенциала выше условной величины, которая составляет ± 30 мВ. Полученные нами в процессе синтеза суспензии окисленных нанотрубок можно отнести к неустойчивым, в основном из-за неоднородности частиц суспензий, полученных при жидкофазном окислении УНТ. Косвенно это подтверждается тем, что при синтезе образуются как легкая (верхняя) фракция, содержащая короткие УНТ, так и тяжелая, медленно оседающая фракция, содержащая более длинные трубки.

Элементный состав углеродных нанотрубок. Использование окисленных нанотрубок для концентрирования следовых количеств элементов подразумевает контроль их микроэлементного

Таблица 4. Результаты измерения размеров исходных нанотрубок и нанотрубок, окисленных в разных условиях

Название	Условия окисления	Длина, нм	Ширина, нм
G–183	—	≥ 1500	25–30
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4}	≤ 1000	20–25
	HNO_3 , 95–105°C, 8 ч {№ 2}	1200–1400	25–30
Таунит	—	≥ 2000	70–75
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1), 80–85°C, 4 ч {№ 3}	≤ 600	—
	HNO_3 , 95–105°C, 8 ч {№ 1}	600–800	60–70

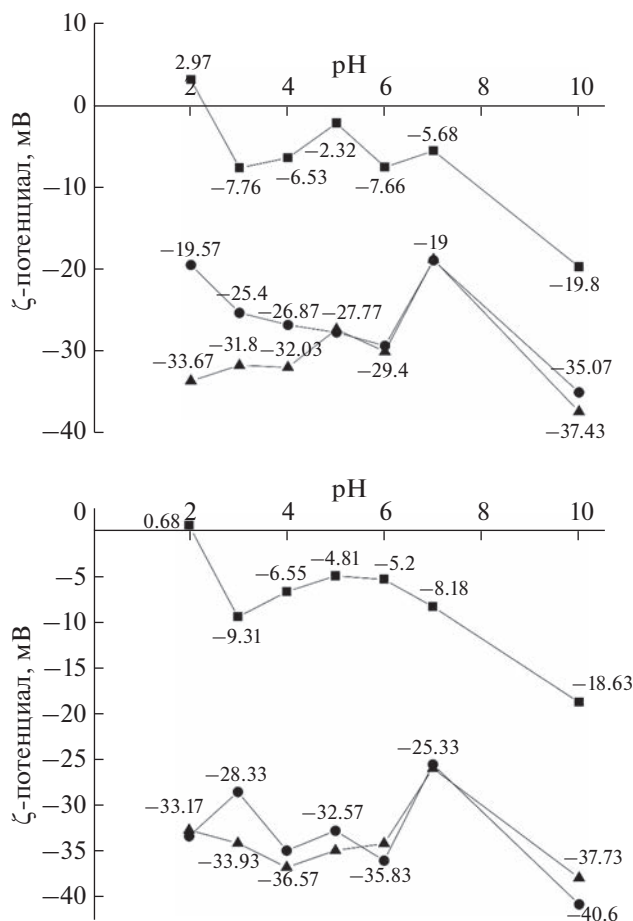


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала от pH для углеродных нанотрубок. (а) – Таунит: (■) – Таунит; (▲) – Таунит, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) {№ 3}; (●) – Таунит, окисленный HNO_3 {№ 1}; (б) – G–183: (■) – G–183; (▲) – G–183, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1) {№ 4}; (●) – G–183, окисленный HNO_3 {№ 2}.

состава с целью оценки пригодности для решения этих задач. Известно, что УНТ могут быть существенно загрязнены элементами, входящими в состав используемых при их синтезе катализаторов.

Эффективным способом контроля состава УНТ является комбинация АЭС-ИСП и МС-ИСП, что позволяет определить максимально возможное число элементов. Оба метода подразумевают перевод образца исследуемого вещества в раствор, что в случае УНТ является нетривиальной задачей в силу их высокой устойчивости к воздействию окисляющих реагентов. В настоящее время, как правило, применяются следующие способы разложения УНТ: сплавление со смесью карбоната калия и натрия [53], мокрое разложение при высоком давлении, комбинация сухого озоления с мокрым разложением, а также кислотная минерализация в микроволновой печи [41, 54–56]. Микроволновое разложение, обеспечи-

вающее низкий солевой фон получающихся растворов, является одним из наиболее подходящих способов перевода образцов УНТ в раствор для последующего определения макро- и микроэлементов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Разработанная нами методика микроволнового разложения приведена в “Экспериментальной части”.

Результаты определения содержаний макро- и микроэлементов в УНТ после их микроволнового разложения приведены в табл. 5. Можно отметить присутствие в исходных УНТ Ni, Co и Mo в значительных количествах (более 10 мг/г), обусловленное использованием катализаторов в процессе синтеза и недостаточной последующей их отмывкой кислотами. Похожие данные по содержанию этих элементов в образцах одностенных и многостенных УНТ получены в работах [41, 43]. Также в заметном количестве (более 100 мкг/г) обнаружены Fe, Cr и S. А вот содержание РЗЭ находится на сравнительно низком уровне (менее 5 нг/г). Процедура обработки УНТ кислотами способствует удалению основной части Ni, Co и Mo. Высокое содержание серы в образцах, окисленных смесью серной и азотной кислот, свидетельствует о формировании на их поверхности сульфогрупп наряду с карбонильными, карбоксильными и другими группами [57]. Стоит отметить, что использование кислот и нескольких литров деионизованной воды при окислении/отмывке УНТ приводит к повышению содержания РЗЭ. И хотя оно не превышает 0.05 мкг/г, такой фон холостой пробы для определения ультранизких концентраций РЗЭ становится неприемлемым. В связи с этим для синтеза окисленных УНТ следует использовать особо чистые азотную кислоту и воду.

Сорбционные свойства окисленных углеродных нанотрубок. Выбор образцов окисленных УНТ, наиболее перспективных для аналитического применения, основывался, прежде всего, на данных по их сорбционной емкости. Кроме того, также во внимание принимались данные по содержанию функциональных групп и возможности выделения сухих УНТ из суспензий. Для выбранных образцов: (Таунит № 1, G–183 № 2, Таунит № 3, G–183 № 4) определили сорбционную способность по отношению к широкому кругу элементов. Сорбцию проводили в растворах с pH 2.2, в которых, с одной стороны, нанотрубки проявляют достаточно высокую сорбционную активность, а с другой, – минимизируются процессы гидролиза РЗЭ и других элементов. Результаты приведены на рис. 3. Для сравнения также получили данные по степеням извлечения элементов исходными (неокисленными) нанотрубками Таунит и G–183 в тех же условиях, которые составили не более 5–10%.

Данные по сорбции элементов из растворов показали, что УНТ, модифицированные путем

Таблица 5. Содержание (мкг/г) примесных элементов в углеродных нанотрубках

УНТ	Основные элементы	РЗЭ
Исходные УНТ		
Таунит	Ni – 11600, Fe – 190, Cr – 80, Mg – 50, Al – 20	<0.003
G–183	Mo – 14100, Co – 16000, Fe – 1100, S – 970, Ni – 250, Cr – 180, Na – 50, Al – 40, Ca – 46, W – 30, K – 30	La – 0.005, Ce – 0.001, Pr – 0.002, Nd – 0.01, Sm – 0.01, Eu – 0.002, Gd – 0.002, Tb – <0.0005, Dy – 0.002, Ho – 0.0005, Er – 0.003, <0.0005, Yb – 0.001, Lu – <0.0005
Окисленные УНТ		
G–183/1 HNO ₃ –H ₂ SO ₄ {№ 4}	S – 25000, Co – 2100, Mo – 300, Na – 90, Ca – 60, Fe – 30	La – 0.45, Ce – 1.0, Pr – 0.12, Nd – 0.43, Sm – 0.09, Eu – 0.001, Gd – 0.07, Tb – 0.01, Dy – 0.03, Ho – 0.004, Er – 0.01, Tm – 0.001, Yb – 0.005, Lu – 0.001
G–183/2 HNO ₃ {№ 2}	Co – 1700, Mo – 310, S – 80, Ti – 70, Al – 20, Ca – 60, Ti – 40, Fe – 30, K – 35, Na – 30, Ni – 30	La – 0.01, Ce – 0.04, Pr – 0.004, Nd – 0.01, Sm – 0.002, Eu – 0.001, Gd – 0.003, Tb – <0.0005, Dy – 0.001, Ho – <0.0005, Er – 0.0006, Tm – <0.0005, Yb – <0.0005, Lu – <0.0005
Таунит HNO ₃ –H ₂ SO ₄ {№ 3}	S – 43000, Ni – 1300, Fe – 120, Cr – 100, K – 80, Na – 50, Al – 40, Ca – 30	La – 0.03, Ce – 0.02, Pr – 0.002, Nd – 0.009, Sm – <0.0005, Eu – <0.0005, Gd – 0.001, Tb – <0.0005, Dy – 0.001, Ho – <0.0005, Er – <0.0005, Tm – <0.0005, Yb – <0.0005, Lu – <0.0005
Таунит HNO ₃ {№ 1}	Ni – 2500, Fe – 120, Cr – 150, S – 35, Ca – 30	La – 0.007, Ce – 0.005, Pr – 0.001, Nd – 0.002, Sm – <0.0005, Eu – <0.0005, Gd – 0.0006, Tb – <0.0005, Dy – <0.0005, Ho – <0.0005, Er – <0.0005, Tm – <0.0005, Yb – <0.0005, Lu – <0.0005

окисления, проявляют достаточно высокую сорбционную активность по отношению к РЗЭ, урану, торью, группе тугоплавких металлов (Zr, Nb, Ta). Коэффициенты распределения элементов на УНТ, окисленных разными способами, составляют: для РЗЭ – $(1-12) \times 10^3$, для U – $(2-5) \times 10^3$, для Th – $(4-8) \times 10^4$, для Zr, Nb, Ta – $(8-200) \times 10^2$ мл/г, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности окисленных УНТ по отношению к РЗЭ. При этом УНТ, полученные окислением HNO₃ в “мягких” условиях с сохранением структуры нанотрубок, обеспечивают более высокую степень извлечения элементов по сравнению с УНТ, окисленными смесью азотной и серной кислот.

Наибольший интерес для аналитического применения представляет относительно высокая селективность окисленных УНТ по отношению к РЗЭ, что может быть перспективным для их использования для концентрирования РЗЭ при анализе сложных геологических объектов. Эффективность извлечения РЗЭ на фоне матрицы оценивали по результатам их сорбции из раство-

ров, полученных после кислотной минерализации стандартного образца базальта (BCR–2) [58]. Для концентрирования использовали наиболее эффективные образцы окисленных УНТ, полученные на основе G–183: № 2 и № 4. Результаты по сорбционному извлечению РЗЭ на фоне 24 мг образца базальта приведены на рис. 4. Наблюдается снижение степени извлечения РЗЭ до ~55–70%. Несмотря на снижение сорбционного выхода, сорбенты показывают высокую селективность при сорбции даже в многокомпонентных растворах базальта. Так, при использовании наиболее эффективного сорбента G–183 (№ 2) коэффициенты концентрирования РЗЭ по отношению к таким макроэлементам горной породы, как Mg, Al, Ti и другие могут достигать нескольких сотен.

Заметное снижение концентрации макроэлементов в растворах после кислотной минерализации сорбентов дает возможность проводить масс-спектрометрический анализ раствора концентрата РЗЭ без какого-либо разбавления, что позволяет снизить пределы обнаружения РЗЭ на порядок и более.

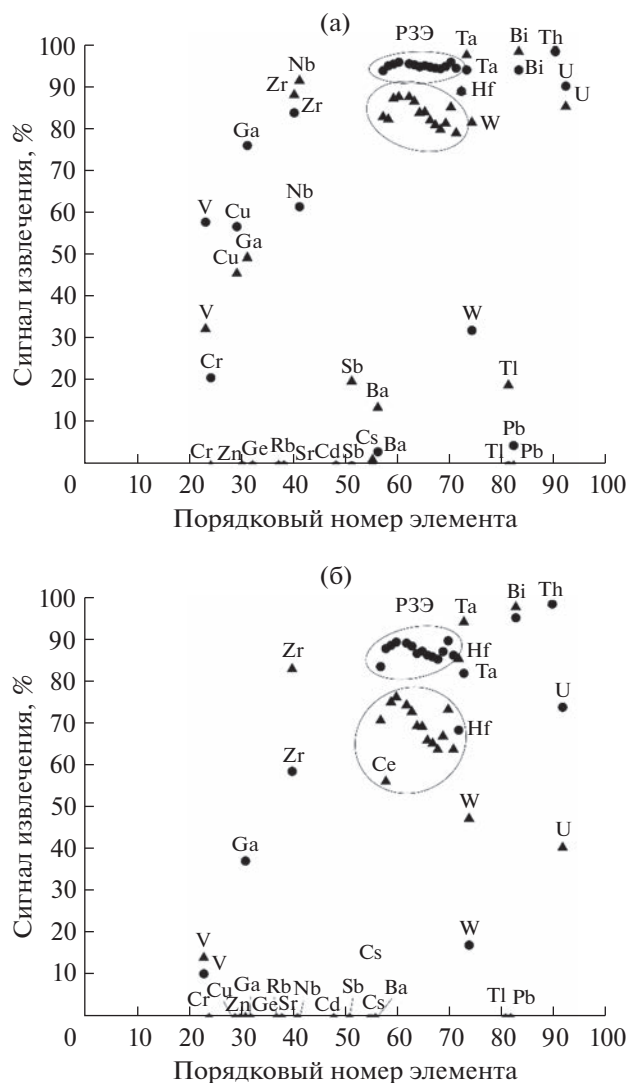


Рис. 3. Сорбционная способность окисленных углеродных нанотрубок (а) – Таунит: (▲) – Таунит, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) {№ 3}; (●) – Таунит, окисленный HNO_3 {№ 1}; (б) – G–183: (▲) – G–183, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1) {№ 4}; (●) – G–183, окисленный HNO_3 {№ 2} в растворах с pH 2. $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $m_{\text{УНТ}} = 20$ мг, $t = 60$ мин.

Величина предела обнаружения РЗЭ должна быть скорректирована путем учета содержания РЗЭ в синтезированных УНТ. Предварительная оценка минимального содержания РЗЭ для их корректного определения в фазе сорбента G–183 (№ 2) (при условии 50%-ной сорбции РЗЭ) показала, что минимальное содержание Ce в образце составляет 0.08, Nd – 0.02; La – 0.02, Pr – 0.01, остальных РЗЭ – не более 0.005 мкг/г. Как правило, содержания РЗЭ в геологических породах превышают данные значения, однако в некоторых ультраосновных породах, таких как дуниты и перидотиты, содержание части РЗЭ ниже 0.005 мкг/г. В этом случае определение РЗЭ мо-

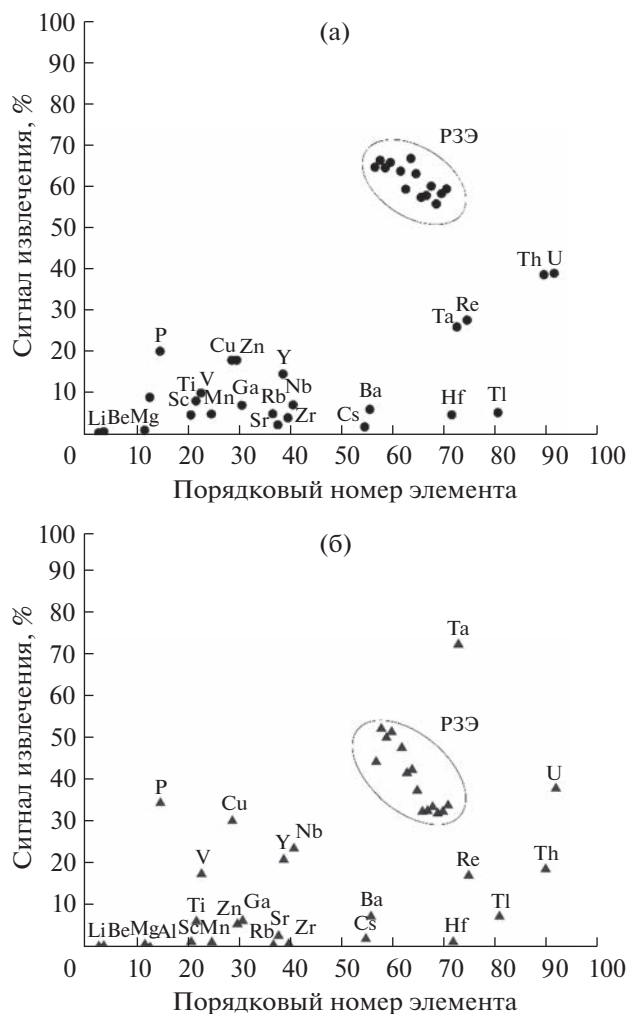


Рис. 4. Степень извлечения РЗЭ образцами (а) G–183, окисленный HNO_3 {№ 2}, и (б) G–183, окисленный $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1) {№ 4}, из раствора после кислотной минерализации стандартного образца BCR–2 (24 мг). $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, pH 2.2, $c_{\text{исх. РЗЭ}} = 0.0012\text{--}0.1275$ мкг/мл, $m_{\text{УНТ}} = 20$ мг, $t = 60$ мин.

жет вызывать затруднения из-за близости определяемого содержания и количества РЗЭ в холостом опыте. Для того чтобы иметь возможность использовать УНТ для определения содержания РЗЭ в ультраосновных породах, необходимо проводить их окисление с использованием особо чистых кислот и воды.

Что же касается учета изменяющегося выхода РЗЭ при их концентрировании на фоне геологических пород, предложено использовать метод изотопного разбавления для определения выхода трех–четырех РЗЭ, а выход остальных элементов ряда корректировать расчетным способом. Это оказалось, как показали исследования, неочевидной задачей.

Таким образом, использование сорбционного концентрирования РЗЭ окисленными УНТ с последующим масс-спектрометрическим определением РЗЭ непосредственно в фазе сорбента после его кислотной минерализации открывает возможность создания комбинированных схем анализа геологических объектов с низким и ультранизким содержанием РЗЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications / Eds. Bergmann C.P., Machado F.M. New York: Springer International Publishing, 2015. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1>
- Socas-Rodriguez B., Herrera-Herrera A. V., Asensio-Ramos M., Hernandez-Borges J. Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry // J.Chromatogr. A. 2014. V. 1357. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.035>
- Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review // Chem. Eng. J. 2011. V. 170. № 2–3. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>
- Liang X., Liu S., Wang S., Guo Y., Jiang S. Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1357. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.039>
- Gupta V.K., Saleh T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene – An overview // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 5. P. 2828.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>
- Kumar R., Khan M.A., Haq N. Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014. V. 44. № 9. P. 1000.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741314>
- Kumar V., Katyal D., Nayak S.S. Removal of heavy metals and radionuclides from water using nanomaterials: current scenario and future prospects // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. № 33. P. 41199.
- Suri A., Coleman K.S. The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes // Carbon. 2011. V. 49. № 9. P. 3031.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.023>
- Hou P.X., Liu C., Cheng H.M. Purification of carbon nanotubes // Carbon. 2008. V. 46. № 15. P. 2003.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009>
- Cardoso C.E., Almeida J.C., Lopes C.B., Trindade T., Vale C., Pereira E. Recovery of rare earth elements by carbon-based nanomaterials – A review // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 6. P. 814.
<https://doi.org/10.3390/nano9060814>
- Alguacil F.J., García-Díaz I., Escudero Baquero E., Rodríguez Largo O., López F.A. Oxidized and non-oxidized multiwalled carbon nanotubes as materials for adsorption of lanthanum(III) aqueous solutions // Metals. 2020. V. 10. № 6. P. 765.
<https://doi.org/10.3390/met10060765>
- Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. V. 32. № 5. P. 759.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Grujicic M., Cao G., Rao A.M., Tritt T.M., Nayak S. UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes // Appl. Surface Sci. 2003. V. 214. № 1–4. P. 289.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00361-1)
- Li C., Wang D., Liang T., Wang X., Wu J., Hu X., Liang J. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: Benefits for electric double layer capacitors // Powder technology. 2004. V. 142. № 2–3. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.04.037>
- Nagasawa S., Yudasaka M., Hirahara K., Ichihashi T., Iijima S. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 328. № 4–6. P. 374.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00960-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00960-X)
- Li M., Boggs M., Beebe T.P., Huang C.P. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound // Carbon. 2008. V. 46. № 3. P. 466.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.12.012>
- Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., Fairbrother D.H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments // Carbon. 2011. V. 49. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
- Xia W., Wang Y., Bergsträßer R., Kundu S., Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption // Appl. Surface Sci. 2007. V. 254. № 1. P. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.120>
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. 1999. V. 37. № 9. P. 1379.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Goyanes S., Rubiolo G.R., Salazar A., Jimeno A., Corcuera M.A., Mondragon I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16. № 2. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.08.021>
- Lee G.W., Kim J., Yoon J., Bae J.S., Shin B.C., Kim I.S., Ree M. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 17. P. 5781.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.071>
- Pistone A., Ferlazzo A., Lanza M., Milone C., Iannazzo D., Piperno A., Piperopoulos E., Galvagno S. Morphological modification of MWCNT functionalized with HNO₃/H₂SO₄ mixtures // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. № 6. P. 5054.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4928>
- Saleh T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄ // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 17. P. 7746.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.020>

24. *Chiang Y.C., Lin W.H., Chang Y.C.* The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 6. P. 2401.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.110>
25. *Rosca I. D., Watari F., Uo M., Akasaka T.* Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // *Carbon*. 2005. V. 43. № 15. P. 3124.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019>
26. *Liang P., Liu Y., Guo L.* Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2005. V. 60. № 1. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.11.010>
27. *Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M.* Chemistry of carbon nanotubes // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 3. P. 1105.
<https://doi.org/10.1021/cr050569o>
28. *Smith B., Wepasnick K., Schrote K.E., Cho H.-H., Ball W.P., Fairbrother D.H.* Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: A structure – property relationship // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 17. P. 9767.
<https://doi.org/10.1021/la901128k>
29. *Tasis D., Tagmatarchis N., Vasilios V., Prato M.* Soluble carbon nanotubes // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 17. P. 4000.
<https://doi.org/10.1002/chem.200304800>
30. *Li M., Huang C.P.* Stability of oxidized single-walled carbon nanotubes in the presence of simple electrolytes and humic acid // *Carbon*. 2010. V. 48. № 15. P. 4527.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.032>
31. *Lee J., Kim M., Hong Ch.K., Shim S. Eu.* Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents // *Meas. Sci. Technol.* 2007. V. 18. № 12. P. 3707.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/12/005>
32. *Kim Y.S., Park C.R.* Titration method for the identification of surface functional groups. Ch. 13 / *Materials Science and Engineering of Carbon* / Ed. Michio Inagaki. Butterworth-Heinemann, 2016. P. 273.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00013-1>
33. *Schönherr J., Buchheim J.R., Scholz P., Adelhelm Ph.* Boehm titration revisited (part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials // *C. Special Issue Functional Nanoporous Carbon-Based Materials*. 2018. V. 4. № 2. P. 21.
<https://doi.org/10.3390/c4020021>
34. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Мильникова З.К.* Концентрирование токсичных элементов на углеродных нанотрубках для атомно-спектрального анализа экологических объектов // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 11. С. 21.
35. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н.* Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 8. С. 5.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10348-4>
36. *Liang P., Liu Ya., Li Guo L., Jing Zeng J., Lu H.* Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. № 11. P. 1489.
<https://doi.org/10.1039/B409619C>
37. *Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Телегин Г.Ф., Редькин А.Н.* Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 8. С. 16.
38. *Sengupta A., Gupta N. K.* MWCNTs based sorbents for nuclear waste management: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 5. P. 5099.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.054>
39. *Wang X., Chen Ch., Hu W., Ding A., Di Xu D., Xiang Zhou Xi.* Sorption of ^{243}Am (III) to multiwall carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 8. P. 2856.
<https://doi.org/10.1021/es048287d>
40. *Tan X.L., Xu D., Chen C.L., Wang X.K., Hu W.P.* Adsorption and kinetic desorption study of $^{152} + ^{154}\text{Eu(III)}$ on multiwall carbon nanotubes from aqueous solution by using chelating resin and XPS methods // *Radiochim. Acta*. 2008. V. 96. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.1524/ract.2008.1457>
41. *Sundararajan M., Ghosh S. K.* Designing novel materials through functionalization of carbon nanotubes for application in nuclear waste management: Speciation of uranyl // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. № 24. P. 6732.
<https://doi.org/10.1021/jp203723t>
42. ООО “НаноТехЦентр”: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nanotec.ru/> (дата обращения: 21.12.2021).
43. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Блохин А.Н., Буракова Е.А., Пасько Т.В.* Углеродные наноматериалы серии “Таунит”: производство и применение // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. № 4. С. 55.
44. *Моходоева О.Б., Маликов Д.А., Молочникова Н.П., Захарченко Е.А., Перевалов С.А., Мясоедова Г.В., Мищенко С.В., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* Углеродные нанотрубки: возможности использования для концентрирования радионуклидов // *Рос. хим. журн.* 2010. Т. 54. № 3. С. 61. (*Mokhodoeva O. B., Malikov D. A., Molochnikova N. P., Zakharchenko E. A., Perevalov S. A., Myasoedova G. V., Myasoedov B. F.* Carbon nanotubes: Potential uses in radionuclide concentration // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. № 9. P. 1972.)
<https://doi.org/10.1134/S107036321109043X>
45. *Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Мищенко С.В., Мясоедов Б.Ф.* Сорбционное концентрирование радионуклидов углеродным наноструктурным материалом “Таунит” // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. № 2. С. 138. (*Myasoedova G.V., Molochnikova N.P., Tkachev A.G., Tugolukov E.N., Mish-*

- chenko S.V., Myasoedov B.F. Sorption preconcentration of radionuclides on Taunit carbon nanostructural material // *Radiochemistry*. 2009. V. 51. № 2. P. 156.)
<https://doi.org/10.1134/S1066362209020106>
46. Захарченко Е.А., Маликов Д.А., Мясоедова Г.В., Моходоева О.Б., Молочникова Н.П., Куляко Ю.М. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок “Таунит” для концентрирования актинидов и РЗЭ из азотнокислых растворов // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 2. С. 148. (Zakharchenko E.A., Malikov D.A., Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Molochnikova N.P., Kulyako Y.M. Solid-phase extractants based on taunit carbon nanotubes for actinide and REE preconcentration from nitric acid solutions // *Radiochemistry*. 2012. V. 54. № 2. P. 159.)
<https://doi.org/10.1134/S1066362212020117>
47. Turanov A.N., Karandashev V.K., Evseeva N.K., Kolesnikov N.N., Borisenko D.N. The sorption properties of carbon nanotubes modified with tetraphenylmethylenediphosphine dioxide in nitric acid media // *Russ. J. Phys. Chem A: Focus on Chemistry*. 2008. V. 82. № 13. P. 2223.
<https://doi.org/10.1134/S0036024408130116>
48. Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 5. С. 394. (Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Shirokova V.I., Dogadkin N.N., Gromyak I.N., Dogadkin D.N., Zybinsky A.M., Tyurin D.A. A new approach to sample mineralization in an open system for the analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with improved performance characteristics // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 5. P. 569.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934820050081>
49. Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. iPlasma-ProQuad: A computer system based on a relational DBMS for processing and monitoring the results of routine analysis by the ICP-MS method / *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS* / Eds. Kolotov V.P., Bezaeva N.S. Springer, 2023, P. 555-562.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_1
50. Дьячкова Т.П., Мищенко С.В., Ткачев А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В. Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок // *Изв. высш. учебных заведений. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. № 5. С. 82.
51. Hai C., Fuji, M., Watanabe H., Wang F., Shirai T., Takahashi M. Evaluation of surfactant-free stabilized vapor grown carbon fibers with ζ -potential and Raman spectroscopy // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2011. V. 381. № 1–3. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.026>
52. Барань Ш., Картель Н., Месарош Р. Электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок в водных растворах электролитов и ПАВ // *Коллоидный журн.* 2014. Т. 76. № 5. С. 555. (Barany S., Kartel N., Meszaros R. Electrokinetic potential of multilayer carbon nanotubes in aqueous solutions of electrolytes and surfactants // *Colloid J.* 2014. V. 76. № 5. P. 509.)
<https://doi.org/10.1134/S1061933X14050020>
53. Patole S.P., Simões F., Yapici T.F., Warsama B.H., Anjum D.H., Costa P.M. An evaluation of microwave-assisted fusion and microwave-assisted acid digestion methods for determining elemental impurities in carbon nanostructures using inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Talanta*. 2016. V. 148. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.053>
54. Ge C., Lao F., Li W., Li Y., Chen C., Qiu Y., Mao X., Li B., Chai Z., Zhao Y. Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: Efficacy of different pretreatment protocols for ICPMS spectroscopy // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. № 24. P. 9426.
<https://doi.org/10.1021/ac801469b>
55. Ge C., Li W., Li Y., Li B., Du J., Qiu Y., Liu Y., Gao Y., Chai Z., Chen C. Significance and systematic analysis of metallic impurities of carbon nanotubes produced by different manufacturers // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 11. № 3. P. 2389.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3520>
56. Yang K.X., Kitto M.E., Orsini J.P., Swami K., Beach S.E. Evaluation of sample pretreatment methods for multi-walled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICPMS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2010. V. 25. № 8. P. 1290.
<https://doi.org/10.1039/C0JA00012D>
57. Нгуен Ч.Х., Нгуен М.Т., Раков Э.Г. Исследование кислотной функционализации углеродных нановолокон // *Неорганические материалы*. 2010. Т. 46. № 10. С. 1195. (Hung N.T., Tuong N.M., Rakov E.G. Acid functionalization of carbon nanofibers // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 10. P. 1077.
<https://doi.org/S0020168510100092>)
58. GeoReM – Database [Электронный ресурс]. URL: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (дата обращения: 14.06.2022).

УДК 544.723:543.33

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ(II) ПОЛИМЕРНЫМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООСНОВНОГО АНИОНИТА АРА-8П И ПРОИЗВОДНОГО РОДАНИНА

© 2023 г. С. М. Увайсова^а, *, М. А. Бабуев^б, У. М. Дамыров^б

^аДагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367032 Россия

^бДагестанский государственный университет
ул. М. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367032 Россия

*e-mail: smuvasova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 02.12.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Изучены условия сорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) модифицированным сорбентом на основе высокоосновного анионита АРА-8п и производного роданина 5-(4-карбоксифенил-азо)роданин (АРА-8п-п-КБАР) в статическом режиме. Определены значения pH, времени контакта фаз, концентрация сорбата, при которых достигается максимальное извлечение ионов цинка, кадмия и ртути(II). По полученным изотермам сорбции определены значения сорбционной емкости сорбента по сорбируемому ионам. Рассчитанное значение свободной энергии показывает, что сорбция протекает с образованием связи типа ионной. Подобраны элюенты, обеспечивающие количественную десорбцию ионов цинка, кадмия и ртути(II). Изучено мешающее влияние макро- и микрокомпонентов вод и показано, что данным сорбентом ионы цинка, кадмия и ртути(II) количественно сорбируются из раствора сложного фонового состава. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, кадмия и ртути(II) в различных водах.

Ключевые слова: сорбция, модифицированный сорбент, цинк, кадмий, ртуть, вода.

DOI: 10.31857/S004445022305016X, **EDN:** MIXWPA

Тяжелые металлы (ТМ) входят в перечень загрязняющих веществ окружающей среды. Большое количество ТМ сбрасывается в водоемы в связи с бурным развитием индустрии. Некоторые ТМ участвуют в процессах жизнедеятельности человеческого организма, но их большие количества представляют угрозу и увеличивают риск развития различных отклонений жизненно важных органов. Таким образом, мониторинг и очистка природных объектов от ТМ является важным и актуальным вопросам экологии [1].

Сорбционные методы как методы извлечения и концентрирования находят широкое применение. В качестве сорбентов преимущественно используются природные материалы [2–6], наноматериалы [7–9], синтезированные [10] и модифицированные [11–13] сорбенты. Наиболее перспективными являются сорбционные методы с применением полимерных хелатообразующих сорбентов, которые позволяют осуществлять индивидуальное или групповое выделение микро-

элементов из больших объемов растворов сложного состава и снижать их пределы обнаружения.

Для извлечения ионов цинка, кадмия и ртути(II) эффективны хелатообразующие лиганды, содержащие атомы серы, кислорода и азота [5, 13]. Азороданины содержат перечисленные выше атомы и способны образовывать устойчивые комплексы с ионами ТМ [14].

У ранее известных сорбентов имеются определенные недостатки: низкие значения сорбционной емкости [15–19], длительный процесс сорбции (более 60 мин) по сравнению с предложенным нами сорбентом [20–22].

Цель работы – исследование условий сорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) модифицированным сорбентом на основе высокоосновного анионита АРА-8п и 5-(4-карбоксифенил-азо)роданина с последующим их определением в объектах окружающей среды.

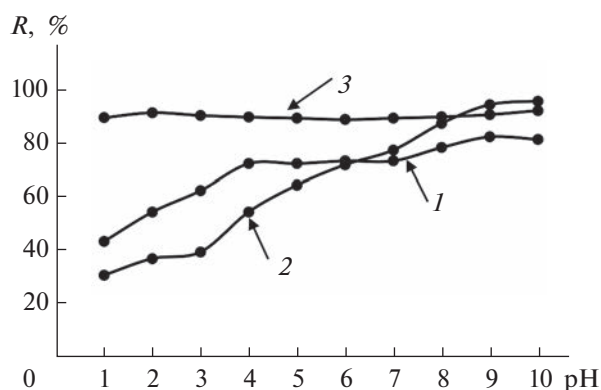


Рис. 1. Зависимости степени извлечения ионов цинка (1), кадмия (2) и ртути(II) (3) сорбентом АРА-8п-п-КБАР от pH при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ($m_c = 0.02\text{--}0.05$ г, $V = 25$ мл, $c_{\text{Zn}} = 8 \times 10^{-3}$ мг/мл, $c_{\text{Cd}} = 8 \times 10^{-3}$ мг/мл, $c_{\text{Hg}} = 0.2$ мг/мл).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. Исходные растворы ТМ с концентрацией 1 мг/мл готовили следующим образом: цинк — растворяли точную навеску спектрально чистого цинка в соляной кислоте х. ч.; кадмий — растворяли точную навеску $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ х. ч. в дистиллированной воде; ртуть(II) — растворяли точную навеску $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ х. ч. в дистиллированной воде с добавлением 6 М азотной кислоты по методике [23]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов дистиллированной водой в день использования.

Для построения градуировочной зависимости для определения концентрации цинка использовали ГСО 7837-2000, кадмия — ГСО 7472-98, ртути(II) — ГСО 7879-2001.

Растворы, содержащие ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} с концентрацией 1 мг/мл готовили из их солей квалификации х. ч. по прописям, приведенным в работе [23], и подкисляли с учетом гидролитических свойств ионов [24]. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходных. Для создания в исследуемых системах определенного значения pH использовали 0.1 М растворы HCl , HNO_3 и NaOH .

В качестве сорбционного материала использовали модифицированный полимерный сорбент на основе высокоосновного анионита АРА-8п (Cl^- — форма) и 5-(4-карбоксифенил-азо)роданина. Методика получения сорбента и его идентификация описаны в работе [25].

Аппаратура. Значения pH исследуемых растворов контролировали универсальным иономером pH-150МИ. Массу веществ измеряли на аналитических весах НТР-220СЕ. Контакт фаз осуществляли на перемешивающем устройстве

LS 220. Содержание ионов цинка, кадмия и ртути(II) в анализируемых растворах определяли вольтамперометрическим методом на полярографе с электрохимическим датчиком “Модуль ЕМ-04” (Вольта, Санкт-Петербург). При разработке методики остаточные концентрации ионов цинка, кадмия и ртути(II) определяли на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA 700R (Analytik Jena AG, Германия).

Методика эксперимента. Сорбцию изучали в статических условиях. Условия ($\text{pH}_{\text{опт}}$, время сорбции, концентрация металла в растворе), при которых наблюдается максимальная сорбция ионов металлов, определяли по зависимости степени их извлечения (R , %) от изучаемого параметра. В бюксы емк. 100 мл вносили 0.02–0.05 г сорбента и 25 мл раствора металла определенной концентрации, доводили pH до необходимого значения и перемешивали на перемешивающем устройстве [26]. Растворы фильтровали и определяли равновесные концентрации вольтамперометрическим методом. Для исключения осаждения цинка и кадмия в виде $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ сорбент после адсорбции промывали подкисленной до pH 3.0 дистиллированной водой. Сорбционную емкость сорбента (SEC_{Me}) устанавливали по изотермам сорбции.

Для изучения мешающего влияния макро- и микрокомпонентов ряда природных объектов проводили сорбцию с постоянной концентрацией исследуемых ионов металлов и переменным кратным массовым избытком сопутствующих элементов (1 : 1, 1 : 10, 1 : 50, 1 : 100, 1 : 500, 1 : 1000). Исследования проводили в условиях максимальной сорбции изучаемого иона. После концентрирования рассчитывали степень извлечения ионов изучаемых металлов.

Десорбцию осуществляли путем перемешивания сорбента, содержащего сорбированные ионы элементов, растворами разных кислот различной концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотности среды изучали в интервале значений pH 1.0–10.0 (рис. 1). Максимальная сорбция ионов цинка и кадмия АРА-8п-п-КБАР наблюдается при pH 9.0–10.0. Дальнейшие исследования сорбции этих ионов проводили при pH 9.0.

Как видно из рис. 1, степень извлечения ионов ртути(II) практически не зависит от pH. С учетом того, что вольтамперометрическое определение ионов ртути(II) проводят в сильноокислой среде, в дальнейших исследованиях сорбции ртути(II) использовали pH 2.0.

Влияние времени. Исследование кинетики сорбции металлов показало (рис. 2), что для изу-

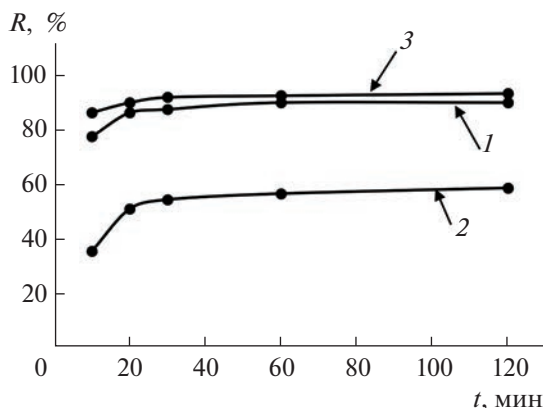


Рис. 2. Зависимости степени извлечения ионов цинка (1), кадмия (2) и ртути(II) (3) сорбентом АРА-8п-п-КБАР от времени контакта фаз при $\text{pH}_{\text{Zn}} 9.0$, $\text{pH}_{\text{Cd}} 9.0$, $\text{pH}_{\text{Hg}} 2.0$ и $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ($m_c = 0.02\text{--}0.05$ г, $V = 25$ мл, $c_{\text{Zn}} = 8 \times 10^{-3}$ мг/мл, $c_{\text{Cd}} = 8 \times 10^{-3}$ мг/мл, $c_{\text{Hg}} = 0.2$ мг/мл).

чаемых сорбентов характерна сравнительно высокая скорость сорбции. Для достижения максимальной степени извлечения исследуемых ионов металлов достаточно 30 мин контакта сорбата с сорбентом.

Влияние концентрации ионов металлов на сорбцию. С увеличением концентрации ионов металлов в растворе увеличивается и количество адсорбированного сорбентом металла. Как видно из рис. 3, при концентрации ионов цинка в растворе 0.5 мг/мл оно становится максимальным и составляет 171 мг/г, при концентрации ионов кадмия 0.4 мг/мл — 99.7 мг/г и при концентрации ионов ртути(II) 0.6 мг/мл — 593 мг/г.

Механизм процесса сорбции. Равновесие в адсорбционной системе зависит от природы взаимодействия адсорбент–адсорбат. Данные обработки изотерм равновесной адсорбции необходимы для понимания механизма взаимодействия исследуемых металлов с адсорбентами. Исходя из начальной формы изотерм сорбции ионов цинка и кадмия (рис. 3), их можно отнести по классификации ИЮПАК к IV типу. Для данного типа характерен выпуклый начальный участок, указывающий на сильное взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом.

Изотерма сорбции ионов ртути(II) (рис. 3) по классификации ИЮПАК соответствует I типу, характеризующему адсорбцию на микропористых материалах. Этот тип изотерм имеет вид кривой с насыщением, схожей по виду с изотермой Ленгмюра: изотерма выпукла относительно оси абсцисс, образуется мономолекулярный слой адсорбата, и все активные центры обладают равной энергией.

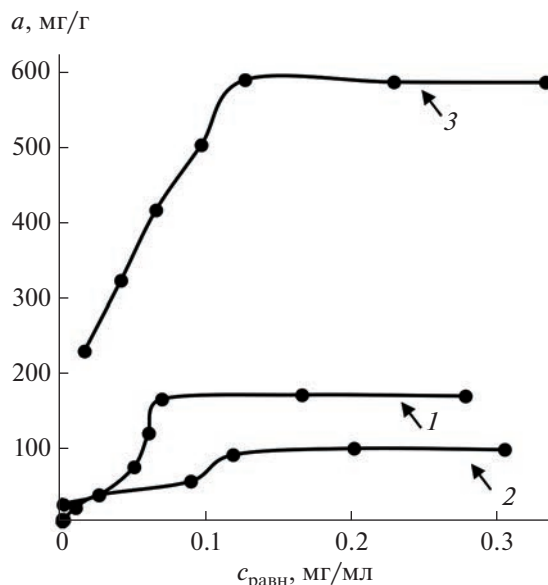


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов цинка (1), кадмия (2) и ртути(II) (3) на сорбенте АРА-8п-п-КБАР ($\text{pH}_{\text{Zn}} 9.0$, $\text{pH}_{\text{Cd}} 9.0$, $\text{pH}_{\text{Hg}} 2.0$, $\tau = 30$ мин, $20 \pm 2^\circ\text{C}$, $m_c = 0.02\text{--}0.05$ г, $V = 25$ мл).

Для выявления вероятного механизма процесса сорбции экспериментальные данные обрабатывали с применением моделей изотерм Ленгмюра [27], Фрейндлиха [28] и Темкина [29], которые имеют следующие линейные формы:

$$\frac{c_{\text{равн}}}{a} \frac{1}{a_{\text{max}} K_L} + \frac{1}{a_{\text{max}}} c_{\text{равн}}, \quad (1)$$

где K_L — константа адсорбционного равновесия уравнения Ленгмюра;

$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_{\text{равн}}, \quad (2)$$

где n и K_F — константы уравнения Фрейндлиха;

$$a = \frac{1}{\alpha} \ln K_T + \frac{1}{\alpha} \ln c_{\text{равн}}, \quad (3)$$

где K_T и α — константы уравнения Темкина.

Для расчета констант уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина построили графические

зависимости $\frac{c_{\text{равн}}}{a} - c_{\text{равн}}$, $\lg a - \lg c_{\text{равн}}$ и $a - \ln c_{\text{равн}}$ для каждой изотермы, коэффициенты детерминации приведены в табл. 1.

По адекватности описания процесса адсорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) рассмотрен-

Таблица 1. Параметры моделей изотерм адсорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) на сорбенте АРА-8п-п-КБАР

Модель адсорбции	Параметр модели	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
Ленгмюра	K_L , л/ммоль	3.05	2.0	9.38
	$a_{\max}$, ммоль/г	2.86	1.06	3.08
	R^2	0.988	0.962	0.997
Фрейндлиха	n	1.36	1.47	2.56
	K_F , (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	1.78	0.64	3.17
	R^2	0.843	0.966	0.957
Темкина	α	0.98	3.94	0.51
	K_T , л/ммоль	6.22	7.01	5.03
	R^2	0.822	0.965	0.953

ные модели можно расположить в следующих порядках (слева направо). Для Zn²⁺:

Модель адсорбции	Ленгмюра	Фрейндлиха	Темкина
R^2	0.988	0.843	0.822

Для Cd²⁺:

Модель адсорбции	Фрейндлиха	Темкина	Ленгмюра
R^2	0.966	0.965	0.962

Для Hg²⁺:

Модель адсорбции	Ленгмюра	Фрейндлиха	Темкина
R^2	0.997	0.957	0.953

Видно, что для описания изотермы адсорбции ионов цинка и ртути(II) предпочтительна модель Ленгмюра. Для описания изотермы адсорбции ионов кадмия подходят все модели. Однако значение константы Фрейндлиха с $n > 1$ указывает на то, что равновесные данные сорбции более соответствуют изотерме Фрейндлиха [6].

Таблица 2. Параметры модели Дубинина–Радускевича изотерм адсорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) на сорбенте АРА-8п-п-КБАР

Параметр модели	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
K , моль ² /кДж ²	–0.0074	–0.0066	–0.0035
$a_{\max}$, ммоль/г	11.34	4.36	7.62
E , кДж/моль	8.22	8.70	11.95
R^2	0.972	0.986	0.962

Для получения данных о природе образующихся связей между сорбируемым ионом и сорбентом равновесные данные обработали с помощью модели изотермы Дубинина – Радускевича. Модель Дубинина–Радускевича применима для расчета средней свободной энергии адсорбции (E) по уравнению $E = (-2K)^{-0.5}$, которая указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте. Результаты приведены в табл. 2.

Рассчитанные значения $E_{Zn} = 8.22$ кДж/моль, $E_{Cd} = 8.70$ кДж/моль и $E_{Hg} = 11.95$ кДж/моль указывают на то, что адсорбция ионов цинка, кадмия и ртути(II) сорбентом АРА-8п-п-КБАР протекает с образованием устойчивых химических связей, идентичных по энергии с ионными связями [30].

Матричное влияние. Избирательность полимерных хелатообразующих сорбентов по отношению к отдельным ионам металлов обусловлена свойствами функциональных групп и проявляется в определенных условиях. Исследовали степень сорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) в присутствии макро- и микрокомпонентов вод. Установили, что в выбранных условиях концентрирования ионов цинка, кадмия и ртути(II) присутствие в растворе кратных массовых количеств сопутствующих элементов (табл. 3) не влияет на степень их извлечения. Это указывает на то, что модифицированный сорбент обладает достаточно высокой избирательностью к ионам сорбируемых металлов в фоновом растворе сложного состава.

Десорбция ионов цинка, кадмия и ртути(II) с сорбента АРА-8п-п-КБАР. Возможность количественной десорбции ионов позволяет быстро извлекать сорбированные ионы раствором минеральной кислоты, а в случае полимерных сорбентов – многократно использовать его после регенерации. Экспериментально установили, что количественная десорбция ионов цинка и кадмия

с сорбента АРА-8п-п-КБАР достигается промыванием концентрата 10 мл 4 М HCl, а ионы ртути(II) количественно десорбируются 10 мл 3 М HNO₃. Установили также, что 4 М HCl и 3 М HNO₃ не разрушают изучаемые сорбенты и не десорбируют модификатор.

Таким образом, показана перспективность использования модифицированного сорбента АРА-8п-п-КБАР для концентрирования микроколичеств цинка, кадмия и ртути(II). Разработанную методику применили для концентрирования и атомно-абсорбционного определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути(II) в водопроводной воде (г. Махачкала) и в воде реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу).

Методика определения. К 1 л отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды добавляли 6 мл разбавленной (1 : 1) H₂SO₄ и 1.0 г (NH₄)₂S₂O₈ для разрушения комплексов цинка, кадмия и ртути(II) с органическими примесями, содержащимися в воде. Пробу кипятили 10–15 мин и давали ей отстояться в течение 1 ч. Избыток кислоты нейтрализовали добавлением 10%-ного раствора аммиака до pH 2.0–2.5. Создавали оптимальные значения pH: для концентрирования ионов цинка и кадмия pH 9.0, ионов ртути(II) – pH 2.0. Затем вносили 0.1 г сорбента в колонку со

Таблица 3. Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции ионов цинка, кадмия и ртути(II) на сорбенте АРА-8п-п-КБАР

Мешающий ион (M ⁿ⁺)	Массовое соотношение		
	[Zn ²⁺] : [M]	[Cd ²⁺] : [M]	[Hg ²⁺] : [M]
Na ⁺	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
K ⁺	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
Ca ²⁺	1 : 500	1 : 1000	1 : 1000
Ba ²⁺	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
Mg ²⁺	1 : 500	1 : 750	1 : 1000
Sr ²⁺	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
Fe ³⁺	1 : 750	1 : 750	1 : 10
Al ³⁺	1 : 750	1 : 750	1 : 500

стекловатой и пропускали анализируемую воду со скоростью 10 мл/мин. Колонку промывали бидистиллированной водой и десорбировали ионы цинка и кадмия 10 мл 4 М HCl, ртути(II) – 25 мл 3 М HNO₃. Элюент пропускали со скоростью 0.5 мл/мин. Содержание определяемых компонентов контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии при оптимальных усло-

Таблица 4. Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения цинка, кадмия и ртути(II) в водопроводной воде г. Махачкалы и в воде реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу) (*n* = 5, *P* = 0.95)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	<i>s_r</i>
Водопроводная вода г. Махачкала			
Zn	0	3.6 ± 0.3	0.069
	10.0	13.6 ± 0.96	0.051
	20.0	23.8 ± 1.9	0.065
Cd	0	0	
	10.0	10.0 ± 0.8	0.062
	20.0	21.3 ± 1.9	0.072
Hg	0	0	
	0.075	0.075 ± 0.019	0.208
	0.150	0.17 ± 0.03	0.142
Вода реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу)			
Zn	0	7.9 ± 0.7	0.075
	10.0	17.1 ± 1.4	0.065
	20.0	26.4 ± 2.3	0.069
Cd	0	0	
	10.0	11.3 ± 0.4	0.028
	20.0	22.9 ± 0.3	0.012
Hg	0	0	
	0.075	0.075 ± 0.021	0.226
	0.150	0.15 ± 0.02	0.094

виях анализа рассматриваемых элементов. Результаты представлены в табл. 4. Как видно, разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, кадмия и ртути(II) характеризуется хорошей воспроизводимостью. Предел обнаружения ионов цинка и кадмия составляет $n \times 10^{-3}$ мг/л, ртути(II) — $n \times 10^{-5}$ мг/л.

Установлено, что максимальная сорбция ионов цинка и кадмия достигается при pH 9.0, ионов ртути(II) — при pH 2.0. Достаточно 30 мин контакта сорбата с сорбентом для максимальной сорбции ионов металлов. По полученным изотермам сорбции определены значения сорбционной емкости сорбента: по цинку — 171 мг/г, по кадмию — 99.7 мг/г и по ртути(II) — 593 мг/г. Рассчитанные значения средней свободной энергии адсорбции, равные $E_{Zn} = 8.22$ кДж/моль, $E_{Cd} = 8.70$ кДж/моль и $E_{Hg} = 11.95$ кДж/моль указывают на образование устойчивых химических связей. Установлено, что количественная десорбция ионов цинка и кадмия с сорбента достигается промыванием концентрата 10 мл 4 М HCl, а ионов ртути (II) — 10 мл 3 М HNO₃. Разработанная методика применена для определения ионов цинка, кадмия и ртути(II) в водопроводной г. Махачкалы и воде реки Сулак. Предел обнаружения ионов цинка и кадмия составляет $n \times 10^{-3}$ мг/л, ртути(II) — $n \times 10^{-5}$ мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janani R., Baskar Gurunathan, Sivakumar K, Sunita Varjani, Huu Hao Ngo, Edgard Gnansounou. Advancements in heavy metals removal from effluents employing nano-adsorbents: Way towards cleaner production // Environ. Res. 2022. V. 203. Article 111815. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111815>
2. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Маслаков П.А., Симонова Е.И., Вураско А.В. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 398.
3. Дидух—Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 574. (Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K. Application of silica with immobilized 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid for sorption-photometric determination of palladium // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 8. P. 574.) <https://doi.org/10.1134/S0044450219080061>
4. Bo Li, Ming Li, Jinyao Zhang, Yuanfeng Pan, Zhihong Huang, Huining Xiao. Adsorption of Hg(II) ions from aqueous solution by diethylenetriaminepentaacetic acid-modified cellulose // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 122. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.162>
5. Raghu M.S., Kumar K. Yogesh, Srilatha Rao, Aravinda T., Sharma S.C., Prashanth M.K. Simple fabrication of reduced graphene oxide-few layer MoS₂ nanocomposite for enhanced electrochemical performance in supercapacitors and water purification // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 537. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.017>
6. Bangda Wang, Yuexi Zhou, Lei Li, Hui Xua, Yinglong Suna, Yi Wang. Novel synthesis of cyano-functionalized mesoporous silicananospheres (MSN) from coal fly ash for removal of toxic metals from wastewater // J. Hazard. Mater. 2018. V. 345. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.063>
7. Доронин С.Ю., Данчук А.И., Грунова Ю.В., Габидулина М.К. Концентрирование и тест-определение ионов тяжелых металлов с применением модифицированного нановолокна на основе полиакрилонитрила // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 7. С. 597. (Doronin S.Yu., Danchuk A.I., Grunova Yu.V., Gabidulina M.K. Concentration and test determination of heavy metal ions using a modified nanofiber based on polyacrylonitrile // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 7. P. 597). <https://doi.org/10.31857/S0044450220070051>
8. Оленин А.Ю., Коротков А.С. Спектрофотометрическое определение ионов Hg²⁺ с использованием зольных наночастиц серебра, модифицированных цистеамином // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 530. (Olenin A.Yu., Korotkov A.S. Spectrophotometric determination of Hg²⁺ ions using sols of silver nanoparticles modified with cysteamine // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 6. P. 530). <https://doi.org/10.31857/S0044450221060062>
9. Kumar Vikrant, Ki-Hyun Kim. Nanomaterials for the adsorptive treatment of Hg(II) ions from water // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.022>
10. Siti Khadijah Ab. Rahman, Nor Azah Yusof, Abdul Halim Abdullah, Faruq Mohammad, Azni Idris, Hamad A. Allohedan. Evaluation of porogen factors for the preparation of ion imprinted polymer monoliths used in mercury removal // PLOS ONE. 2018. P. 14.
11. Kostenko Elizaveta, Melnyk Lyudmila, Matko Svitlana, Malovanyy Myroslav. The use of sulphophtalein dyes immobilized on anionite AB-17X8 to determine the contents of Pb(II), Cu(II), Hg(II) and Zn(II) in liquid medium // Chem. Chem. Technol. 2017. V. 11. № 1. P. 117.
12. Zhiyong Xia, Lance Baird, Natasha Zimmerman, Matthew Yeager. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxidehydroxide nanowhiskers // Appl. Surface Sci. 2017. V. 416. P. 565. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.095>
13. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Применение серосодержащего сорбента на основе лигнина для извлечения ртути из водных растворов // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 3. С. 169.

14. Прописцова Р.Ф., Саввин С.Б. Синтез и свойства азосоединений на основе роданина и тиороданина // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 2. С. 2277. (*Propiscova R.F., Savvin S.B.* Synthesis and properties of azo compounds based on rhodanine and thiordanine // J. Anal. Chem. 1973. V. 28. № 2. P. 2277.)
15. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Розовский Ю.Г. Сорбция цинка полимерными хелатообразующими сорбентами и ее применение в анализе природных вод // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 231. (*Basargin N.N., Oskotskaya E.R., Chebrova A.V., Rozovsky Yu.G.* Sorption of zinc by polymeric chelating sorbents and its application in the analysis of natural waters // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. № 3. P. 231.)
16. Грибанов Е.Н. Физико-химические характеристики и механизм сорбции алюмосиликатом ионов некоторых металлов из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 719. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3139>
17. Саунина И.В., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Атомно-абсорбционное определение Hg(II), Cd(II) и As(III) в природных и сточных водах после предварительного группового концентрирования // Западск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 2. С. 12. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-2-12-16>
18. Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Атаева Н.И. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 89.
19. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Исследование адсорбции ионов цинка кислотомодифицированными опилками акации ушковой (Acacia auriculiformis) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 588. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1174>
20. Farideh Gheitasi, Shahriar Ghammaty, Mojgan Zende-hel, Farzam Babaei Semiromi. Removal of mercury (II) from aqueous solution by powdered activated carbon nanoparticles prepared from beer barley husk modified with Thiol/ Fe₃O₄ // J. Mol. Struct. 2022. V. 1267. Article 133555. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133555>
21. Manasi, Vidya Rajesh, Rajesh N. Biosorption study of cadmium, lead and zinc ions onto halophilic bacteria and reduced graphene oxide // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 4. P. 5053. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.042>
22. Farida Khan, Naeem A., Israf Ud Din, Saeed T., Mshari A. Alotaibi, Abdulrahman I. Alharthi, Asad Habib, Tabassum Malik. Synthesis, characterization and adsorption studies of h-BN crystal for efficient removal of Cd²⁺ from aqueous solution // Ceramics Int. 2021. V. 47. № 4. P. 4749. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.044>
23. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1977. 400 с.
24. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
25. Увайсова С.М., Бабуев М.А. Определение условий модификации анионитов АН-31 и АРА-8п иммобилизацией 5-(4-карбоксифенил-азо)-роданина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 3. С. 344. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/751>
26. Увайсова С.М., Бабуев М.А. Концентрирование ионов ртути(II) полимерным модифицированным сорбентом на основе низкоосновного анионита АН-31 // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2021. № 2. С. 20.
27. Langmuir I. Structure and basic properties of solids and liquids. Part I. Solids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. № 11. P. 2221.
28. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem. 1906. V. 57. P. 385.
29. Стрельцова Е.А., Гросул А.А. Адсорбция додецилсульфата натрия, хлорида додециламмония и твинов из водных растворов на парафине // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. С. 129.
30. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор // Электронная обработка материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 65.

УДК 543.544

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В СОЧЕТАНИИ С ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ В РЫБЕ ПРЕСНОВОДНОГО ВОДОЕМА

© 2023 г. А. С. Губин^а, *, П. Т. Суханов^а, А. А. Кушнир^а

^аВоронежский государственный университет инженерных технологий
просп. Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

*e-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Для определения хлорфенолов в рыбе пресноводных водоемов предложено сочетание твердофазной экстракции на магнитном сорбенте на основе сверхсшитого полистирола и газовой хроматографии-масс-спектрометрии. В образцах плотвы (*Rutilus rutilus*) и толстолобика (*Hypophthalmichthys molitrix*) определены 2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол. Изучено накопление хлорфенолов в различных органах и тканях рыб (мышцы, печень, молоки, икра, жировые отложения), обитающих в Воронежском водохранилище. Разработаны способы пробоподготовки и установлены мешающие влияния различных факторов на результаты определения. Наибольший вклад в матричные эффекты вносят нефтепродукты и жирные кислоты. Пределы определения хлорфенолов разработанным способом составляют 7–18 нг/кг в мышечной ткани и печени и 30–60 нг/кг в жиросодержащих тканях. Максимальные количества хлорфенолов установлены в жировых отложениях толстолобика и составили 100, 82, 434, 1529, 383 и 411 нг/кг для 2-хлорфенола, 3-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола соответственно.

Ключевые слова: хлорфенолы, мониторинг, рыба, магнитный сорбент, концентрирование.

DOI: 10.31857/S0044450223050067, EDN: MIPYYF

С развитием химической промышленности увеличивается загрязнение окружающей среды органическими поллютантами [1]. Хлорфенолы (ХФ) – приоритетные загрязнители, внесенные в перечень Европейского Союза и Агентства по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency) [2]. Они попадают в окружающую среду при разложении пестицидов (хлорбензолов, хлорированных циклогексанов, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д)), хлорировании питьевой воды, в процессе цикла производства и переработки (как отходы) нефтехимии, пластика, кокса, нефти, пестицидов и бумаги [3].

Хлорзамещенные соединения значительно сложнее подвергаются биотрансформации и биodeградации и гораздо токсичнее, чем фенол, а их трансформация, в частности, может привести к увеличению токсичности из-за образования электрофильных метаболитов [4]. Например, при микробной деградации 2,4-Д и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты образуются 2,4-дихлор-

фенол и 2,4,5-трихлорфенол [5]. Более высокая гидрофобность ХФ обуславливает возможность их накопления во многих гидрофобных природных матрицах – донных отложениях, загрязненных жирами, ПАВ и нефтепродуктах. Далее фенольные загрязнители перемещаются по пищевым цепям, накапливаясь в водных растениях, фито- и зоопланктоне, рыбе [4].

Влияние ХФ на рыб заключается в острой токсичности (окислительный стресс, иммунотоксичность), гистопатологических изменениях, которые влияют не только на их размножение, здоровье, но и на стабильность популяции [6, 7]. В дальнейшем при приеме в пищу рыбы человеком ХФ накапливаются в репродуктивных органах, почках, печени и жировой ткани, вызывают онкологические заболевания и поэтому относятся 2В группе потенциальных канцерогенов [8]. Мониторинг содержания ХФ проводят в биологических объектах, отобранных в различных частях мира (табл. 1). Концентрации ХФ варьируются от 0.4 нг/кг до 155 мкг/кг [9–14]. ПДК неко-

Таблица 1. Характеристика способов определения хлорфенолов в образцах рыб и других продуктах животного происхождения

Аналит	Объект анализа	Место отбора	Метод детектирования	Пределы обнаружения, мкг/кг	Определяемые концентрации, мкг/кг	Литература
ΣХФ	8 видов рыб	Залив Ханчжоу, Китай	ГХ-МС	0.2–0.4	19.8–155	[9]
19 хлорфенолов	15 видов рыб	Рынок Нинбо Лулинь, Китай	ГХ-МС	0.01–0.05	0.04–8.74	[10]
ПХФ	Бурый бычок (<i>Ameiurus nebulosus</i>)	4 территории Канады	ГХ-МС высокого разрешения	0.9–40 пг/кг	0.4–1.8 нг/кг	[11]
ПХФ	55 видов рыб, креветок, крабов, лягушек, черепах	Провинция Цзянсу, Китай	ГХ-ДЭЗ	0.5–61	0.5–5.2	[12]
ПХФ	Пищевые продукты животного происхождения	Китай	QuEChERS –МС/МС	0.1	1.0	[13]
2,4-ДХФ ПХФ	Медака японская (<i>Oryzias latipes</i>)	Санджу, Корея	ГХ-МС	0.25–0.5 нг/кг	0.062–0.10	[14]

торых ХФ в водоемах рыбохозяйственного назначения РФ составляет 0.1 мкг/л [15].

Воронежское водохранилище построено в 1972 г. Оно представляет собой водный объект, расположенный в черте города Воронежа с населением более 1 млн человек. Как водоем, характеризующийся низкой проточностью, он является естественным накопителем загрязнений различной природы [16]. Одним из наименее изученных классов поллютантов в водной среде являются фенолы, поскольку они обычно нормируются как суммарный показатель – фенольный индекс [17]. Ранее нами проведен мониторинг содержания фенольных загрязнителей и установлено, что среди них преобладают в основном ХФ [16]. В качестве объектов настоящего исследования выбраны виды рыбы, которые являются типичными представителями ихтиофауны искусственных водоемов, – плотва (*Rutilus rutilus*) и толстолобик (*Hypophthalmichthys molitrix*) [18]. Для оценки химического загрязнения предложено шесть веществ, содержание которых в водохранилище, установ-

ленное в ранее проведенных исследованиях, было наибольшим [16] – 2-хлорфенол (2-ХФ), 3-хлорфенол (3-ХФ), 4-хлорфенол (4-ХФ), 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), 2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-ТХФ) и пентахлорфенол (ПХФ).

В последнее время магнитная твердофазная экстракция, основанная на использовании суперпарамагнетизма магнитных наночастиц, среди которых наиболее часто применяют наночастицы магнетита [19], стала популярна при пробоподготовке объектов со сложной матрицей, содержащих следовые концентрации поллютантов [20].

Сорбенты на основе сверхсшитого полистирола предложены Даванковым и коллегами [21]. Они широко применяются для извлечения и концентрирования различных классов органических и неорганических соединений [22]. Достоинством этого типа сорбентов является их высокая сорбционная емкость по отношению ко многим органическим адсорбатам [23, 24]. Авторами данной работы предложен еще один вариант синтеза

и применения данного класса сорбентов для предварительного концентрирования и определения хлорфенолов в речной биоте.

Цель работы – разработка способа газохроматографического с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) определения ХФ в рыбе с предварительным концентрированием на магнитном сорбенте, покрытом сверхсшитым полистиролом ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HCP}$), предложить алгоритм пробоподготовки, оценить метрологические характеристики способа и возможность применения для анализа реальных объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реактивы. 2-ХФ, 3-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ и ПХФ содержали не менее 99% основного вещества (Merck, США). Для подщелачивания и подкисления проб применялся HCl (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ) и NaOH (99% основного вещества, Ленреактив, РФ). Боратный буферный раствор (ББР, pH 10.7) готовили из NaOH и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (99.5% чистого вещества, Ленреактив, РФ). Десорбцию ХФ проводили с применением ацетона ч. д. а. (Ленреактив, РФ). Для дериватизации ХФ применяли уксусный ангидрид ос. ч. (Fischer Chemical, Великобритания), K_2CO_3 (содержание основного вещества не менее 99%, ГОСТ 4221-76, Компонент-Реактив, РФ), *n*-бутилацетат х. ч. (Экос-1, РФ). Для удаления продуктов щелочного гидролиза жиров в ходе пробоподготовки применяли хлорид кальция ч. д. а. (Ленреактив, РФ). Перемешивание осуществляли с применением верхнеприводной мешалки ES8300 (Экросхим, РФ). Концентраты упаривали с использованием испарительного концентратора в токе азота EvaP-01 (Пущинские Лаборатории, РФ). Для перемешивания в процессе дериватизации проб применяли орбитальный шейкер OHAUS SHRK07AL1 (OHAUS, США).

Синтез и свойства магнитного сорбента. Используемые для синтеза $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HCP}$ приборы и реактивы, методика синтеза, а также параметры эффективности сорбции ХФ описаны в работах [16, 25].

Пробоподготовка образцов. Для анализа использовали выловленную взрослую рыбу в различных зонах водохранилища (не менее трех точек отлова), очищали от чешуи и препарировали. Для анализа выбрали 16 особей плотвы (два с икрой) и 5 толстолобика. Масса выловленной плотвы составляла 0.77–1.19 кг, масса толстолобиков 6.05–8.78 кг. Отдельно выделяли мышечную ткань и кожу, печень, молоки, икру и жировые отложения. Мышечную ткань и кожу или печень измельчали до состояния фарша. Отделяли 100 г фарша, добавляли 5 мл ББР и перетирали в ступке

с кварцевым песком, который предварительно промывали 0.1 М раствором NaOH, затем 0.1 М HCl, этиловым спиртом и трижды деионизованной водой. Подсушивали фарш в течение 12 ч в холодильнике при температуре не выше +5°C. Затем с помощью ступки истирали фарш с песком до практически однородного состояния. Помещали смесь фарша с песком в круглодонную колбу, добавляли 100 мл ББР и интенсивно перемешивали смесь при постоянном контакте колбы со льдом. Такая процедура необходима для исключения биodeградации фенолов за счет жизнедеятельности микроорганизмов. После перемешивания смесь выдерживали 12 ч для полного разделения фаз в холодильнике при температуре не выше +5°C. Для удаления продуктов щелочного гидролиза жиров из пробы добавляли 1 мл 1%-ного раствора CaCl_2 и оставляли на 30 мин отстаиваться. Отбирали 100 мл осветленного верхнего слоя и подкисляли HCl до pH 3.

Сложной для анализа матрицей являются жиросодержащие части рыбы (икра, молоки и жировые отложения). Жирные кислоты затрудняют проведение анализа [9], поэтому их удаляли в максимальной степени после выделения ХФ из пробы с применением щелочных растворов. При анализе жировых отложений их выделяли из частей, не содержащих молоки, икру и печень. Образцы замораживали при –20°C. После глубокой заморозки измельчали до размеров не более 0.5 см, затем в течение 15 мин центрифугировали (2500–3000 об./мин). Отделяли желтую, темнеющую на воздухе, массу жира. Далее добавляли к центрифужной массе 100 мл ББР, переносили в сосуд, нагревали до комнатной температуры и 3 ч перемешивали мешалкой при 100–150 об./мин. Оставляли смесь на 1 ч отстаиваться в холодильнике при температуре не выше +5°C. После отстаивания и разделения образовывалась трехфазная система – осадок в нижней части, тонкий слой жира в верхней части и прозрачная средняя часть. Сливали жидкость и слой жира с осадка в делительную воронку и отстаивали еще 3 ч при температуре не выше +5°C. Затем отделяли 60 мл нижнего слоя из делительной воронки и осаждали жирные кислоты добавлением 5 мл 1%-ного раствора CaCl_2 . Через 30 мин отбирали верхний слой и подкисляли HCl до pH 3.

Плотва – маложирная рыба, поэтому исследовали жировые отложения только толстолобика. Икру и молоки извлекали из плотвы (толстолобик в условиях водохранилища не размножается и вводится в водоемы при искусственном зарыблении для борьбы с сине-зелеными водорослями). Молоки и икру измельчали в ступке до однородности и гомогенизировали блендером, затем добавляли 100 мл ББР и далее пробоподготовку

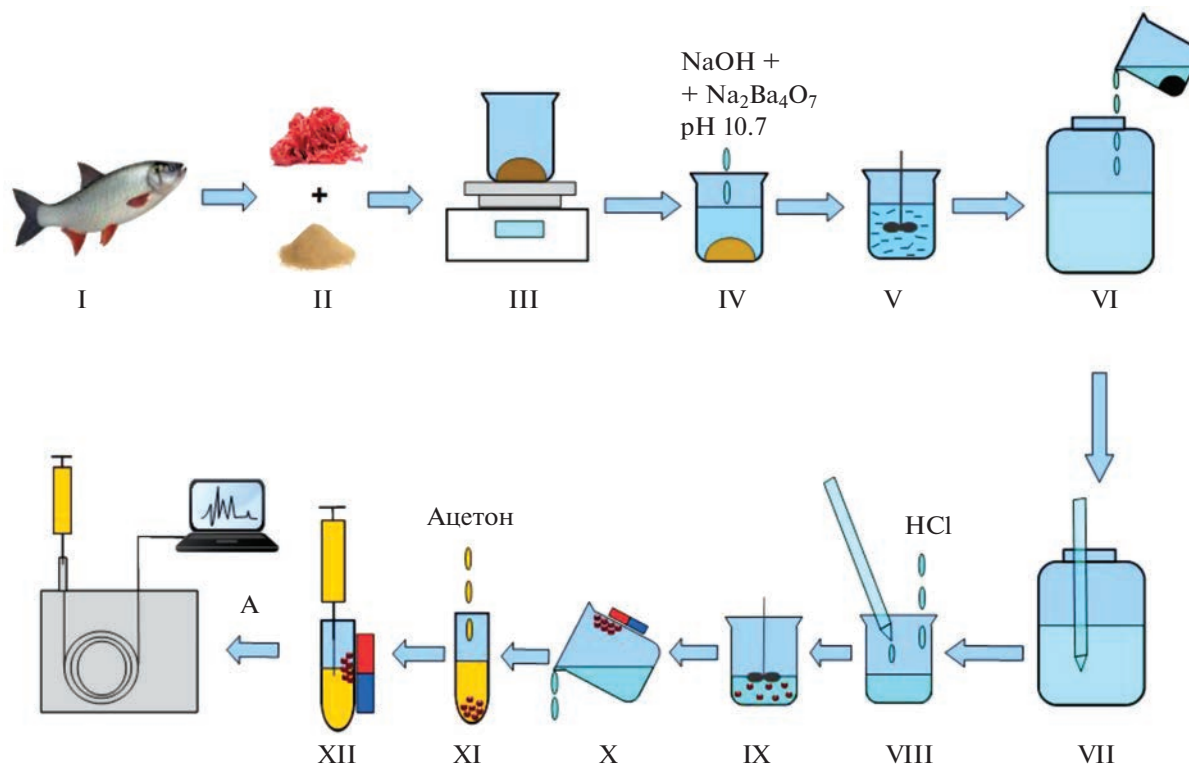


Рис. 1. Схема пробоподготовки и концентрирования перед определением хлорфенолов в мышечных тканях рыбы: I – измельчение рыбы; II – получение фарша и перетирание с кварцевым песком; III – взвешивание (100 г образца); IV – добавление боратного буферного раствора; V – перемешивание; VI – отделение жидкости от осадка; VII – отбор пробы (20 мл); VIII – подкисление HCl; IX – добавление магнитного сорбента и перемешивание; X – отделение сорбента магнитной сепарацией; XI – десорбция ацетоном; XII – отбор растворителя после десорбции; А – упаривание концентрата досуха и дериватизация уксусным ангидридом перед инъектированием в хроматограф.

проводили так же, как при анализе для жировых отложений.

Процедура пробоподготовки направлена на максимальное извлечение ХФ из жировой матрицы при минимальных степенях гидролиза жиров. Для этого большинство стадий проводятся при пониженной температуре в слабощелочной среде ($\text{pH} < 11$), свободные жирные кислоты в щелочном растворе осаждаются солями кальция.

Магнитная твердофазная экстракция. Отбирали 20 мл раствора, подкисленного до $\text{pH} 3$ после прободготовки, переносили в стакан и добавляли 0.02 г сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HCP}$. Перемешивали 10 мин, фиксировали $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HCP}$ с помощью магнита и отделяли раствор. Сорбент переносили в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф и добавляли 1 мл ацетона для десорбции. Раствор после десорбции отделяли и упаривали досуха в слабом токе азота при комнатной температуре. Далее проводили дериватизацию, добавляя сначала 500 мкл 5%-ного раствора K_2CO_3 , затем 0.5 мл деионизованной воды и 100 мкл уксусного ангидрида сразу после полного упаривания аце-

тонового концентрата [26–28]. Пробу перемешивали в течение 30 с в орбитальном шейкере, затем оставляли на 15 мин для отстаивания, после чего добавляли 0.25 мг NaCl и 0.5 мл *n*-бутилацетата и снова перемешивали 1 мин. Далее отбирали микрошприцем верхний органический слой и инъектировали в узел ввода пробы хроматографа. Общая схема пробоподготовки и концентрирования на примере мышечных тканей рыб представлена на рис. 1.

Для проверки правильности результатов и установления пределов обнаружения и определения готовили модельные образцы. В образцы препарированной рыбы, выращенной в искусственных условиях, до добавления ББР вводили известное количество ХФ.

Определение хлорфенолов проводили методом ГХ-МС, для анализа использовали хроматограф Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD. Применяли инъектирование пробы объемом 1.0 мкл, деление потока 30 : 1, колонка HP-5MS UI (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан. Газ-носитель – Не

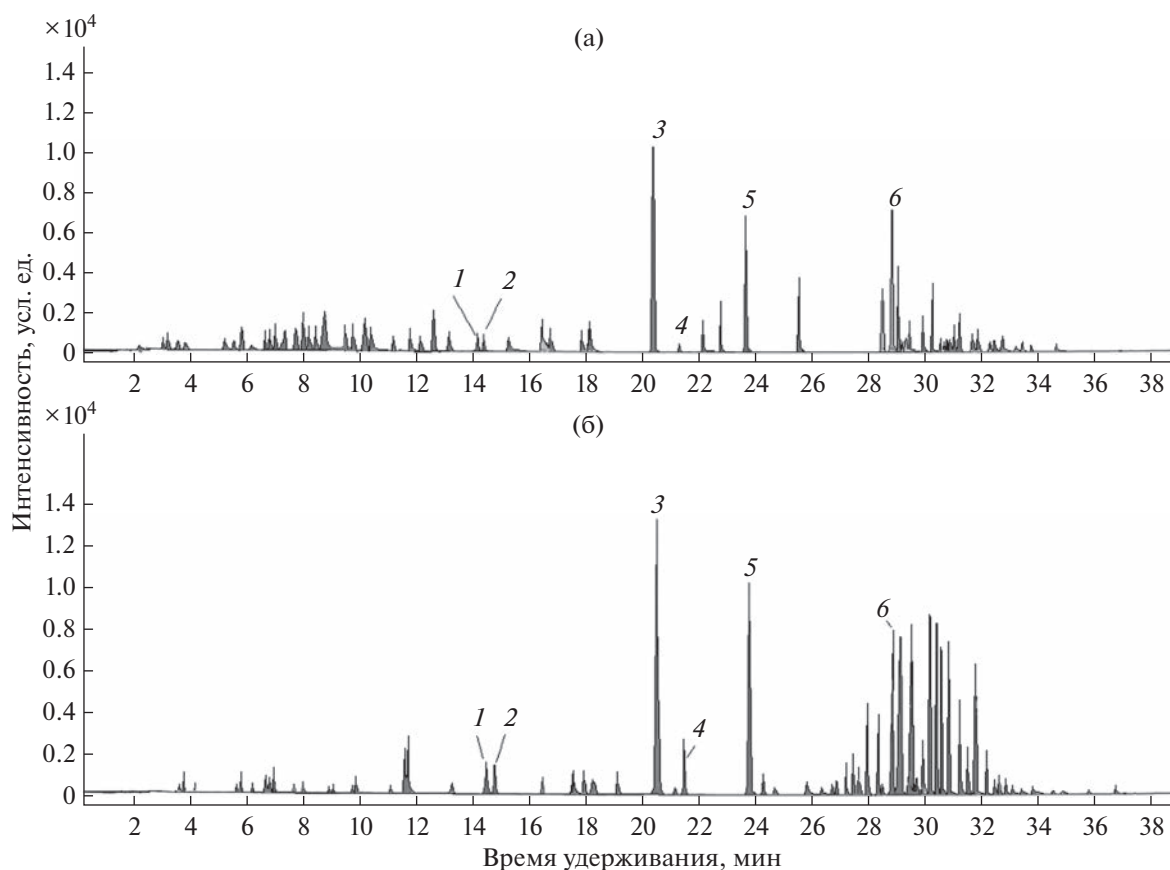


Рис. 2. Хроматограммы концентрата из образца мышечной ткани плотвы (а) и жировой ткани толстолобика (б). Идентификация хлорфенолов в модельном образце мышечной ткани и кожи рыб: 2-хлорфенол (1), 4-хлорфенол (2), 2,4-дихлорфенол (3), 3-хлорфенол (4), 2,4,6-трихлорфенол (5), пентахлорфенол (6).

(1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы — 300°C, температура источника ионов масс-детектора — 250°C. Применяли программирование температуры: стартовая температура составляла 150°C и удерживалась 2 мин, затем поднимали температуру со скоростью 10°C/мин до 280°C и удерживали ее 20 мин. Применяли электронную ионизацию с энергией электронов 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току; диапазон масс — m/z 35–650 а. е. м. Для режима мониторинга использовали свойства дериватов отщеплять фрагмент $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ($m/z = 42$) и образовывать фрагментарные ионы с m/z 128, 162, 196, 266 соответственно для моно-, ди-, трихлорфенолов и ПХФ. [29, 30]. Аналогичные подходы применяли ранее для качественного обнаружения некоторых других фенольных поллютантов в матрицах, например алкилфенолов и бисфенола А [31]. Хроматограммы образцов мышечной и жировой тканей представлены на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водохранилище — малопроточный водоем с застойными зонами и активным цветением, характеризующимся высокими показателями БПК₅, процессами гниения, а также наличием зон с высокими концентрациями нефтепродуктов и ПАВ [16]. Основным мешающим фактором является накопление нефтепродуктов в мышечной ткани рыб [9].

Анализ хроматограмм образцов мышечной ткани рыбы. Хроматограмма образца мышечной ткани включает несколько участков (рис. 2а). Пикам с временами удерживания (t_R) от 3 до 12 мин соответствуют в основном биогенные амины, аминокислоты и спирты. В условиях анализа пики малоинтенсивны и не мешают определению хлорфенолов. В интервале от 12 до 28 мин находится небольшое количество пиков. Основные затруднения возникают при определении ПХФ. Его время удерживания близко ко времени удерживания углеводородов нефтепродуктов. При анализе идентифицировали углеводороды C_{12} – C_{35} , в наибо-

лее значительных количествах C_{15} – C_{21} . Пики углеводородов C_{15} ($t_R = 28.2$ мин) и C_{16} ($t_R = 29.2$ мин) практически совпадают по времени удерживания с ПХФ ($t_R = 28.8$ мин), а по интенсивности сигнала иногда превосходят ПХФ.

Необходимо отметить, что сверхсшитый полимер $Fe_3O_4@HCP$ характеризуется ограничениями, обусловленными специфическим механизмом сорбции. Сорбент $Fe_3O_4@HCP$ высокоэффективен не только по отношению к фенолам, но и ко многим другим классам органических и неорганических соединений [22], поэтому при анализе сложных объектов усиливается матричный эффект и снижается чувствительность определения.

Анализ хроматограмм концентратов, полученных из жиросодержащих частей рыбы. При анализе жиросодержащих частей рыбы установлено наличие в пробах длинноцепочечных спиртов, октил- и нонилфенолов (рис. 26). Вероятно, они образуются в результате гидролиза ПАВ – эфиров алкилфенолов и спиртов. Их времена удерживания составляют от 3 до 23 мин, они значительно отличаются от времен удерживания ХФ, поэтому эти вещества не мешают определению.

Определение ПХФ затруднено близким соседством пиков жирных кислот и эфиров жирных кислот с временами удерживания 24.2–34 мин. Разрешение пиков ПХФ и жирных кислот достигнуто на уровне 1.2, что позволяет проводить количественный анализ. Однако даже при незначительном возрастании концентрации жирных кислот и их эфиров в концентрате количественное определение затруднено.

В пробах присутствуют бисфенолы А и С, диоктил-, дибутил- и диэтилфталаты, их t_R составляют 32–34.3 мин, и они не мешают определению ХФ. Также идентифицирован фенол ($t_R = 13.2$ мин), его количественно не определяли.

Анализ контрольной пробы (рыба, выращенная в искусственных условиях). Установлено отсутствие ХФ в рыбе за исключением следов 2,4-ДХФ в образцах жировой ткани, что, вероятно, связано с примесями хлорорганических пестицидов, используемых в производстве кормов для рыб [32].

Модельный образец после добавления ХФ анализировали методом введено–найденно, установлены пределы определения и обнаружения способа, интервалы линейности градуировочного графика (табл. 2).

Определение хлорфенолов в различных частях рыб. Способ, включающий стадию концентрирования с применением $Fe_3O_4@HCP$, позволяет определять ХФ в мышечной ткани и печени рыбы на уровне 7–18 нг/кг (табл. 2). Чувствительность снижается по мере возрастания числа заместителей и минимальна для ПХФ. Интервал линейно-

сти градуировочных графиков для большинства ХФ находится в диапазоне 10–1500 нг/кг. Определение ХФ в жиросодержащих частях рыбы характеризуется примерно в 3.5 раза меньшей чувствительностью из-за сложности пробоподготовки и загрязненности таких матриц (табл. 3). Правильность результатов определения ХФ в молоках, икре и жировых отложениях, оцененная методом введено–найденно, показывает занижение результатов анализа на 7–22%.

Предел определения ХФ снижается по сравнению с анализом мышечной ткани и составляет 30–60 нг/кг в зависимости от объекта исследования. Диапазоны линейности градуировочных графиков сокращаются; для ПХФ в жиросодержащих тканях он составляет 60–700 нг/кг.

В мышечной ткани плотвы детектируются шесть хлорфенолов, из них количественно можно определить пять (табл. 4). Концентрации ХФ составляют 37, 57, 278, 45 и 56 нг/кг для 2-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ и ПХФ соответственно. Содержание ХФ в толстолобике выше и составляет 47, 114, 517, 108 и 100 нг/кг для 2-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ и ПХФ соответственно. В образцах мышечной ткани рыбы и кожи содержание 3-ХФ находилось на уровне следов. Такое содержание ХФ в образцах мышечной ткани рыб примерно в 5–10 раз выше, чем среднегодовая концентрация в воде в различных точках водохранилища. В связи с более высокой гидрофобностью и относительно низкой способностью к деградации по сравнению с фенолами происходит накопление ХФ в тканях, богатых жирами [33]. В молоках плотвы содержание 2-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ и ПХФ составляет 36, 119, 928, 225 и 98 нг/кг соответственно. Наибольшее количество ХФ установлено в жировой ткани толстолобика (104, 82, 434, 1529, 383 и 411 нг/г для 2-ХФ, 3-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ и ПХФ соответственно). Содержание ХФ в жировых тканях приблизительно в 15–30 раз выше, чем в воде и в 7–10 раз больше, чем в донных отложениях водохранилища (эффекты биоцентрирования и биомagniфикации в пищевых цепях [34]).

Сочетание ГХ-МС с предварительным концентрированием на магнитном сорбенте на основе сверхсшитого полистирола успешно применено для определения ХФ в различных частях рыбы. Разработанный способ пробоподготовки позволяет определить шесть ХФ в сложных матрицах (мышечная ткань, печень, молоки, икра, жировые отложения). Определение затрудняют большие концентрации нефтепродуктов и жирные кислоты. Максимальное содержание ХФ установлено в жировых отложениях толстолобика (104, 82, 434,

Таблица 2. Результаты определения хлорфенолов в образцах мышечной ткани плотвы методом введено—найдено ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Введено, нг/кг	Найдено, нг/кг	ПП, % ^а	s_r , %	R^2	$P_{обн}$, нг/кг ^б	$P_{опр}$, нг/кг ^в	Интервал линейности градуировочного графика, нг/кг
2-ХФ	0	—	—	—	0.996	3.0	10	10–1500
	50	45	90	7.8				
	100	94	94	5.7				
	300	290	97	3.8				
	1000	1018	102	2.3				
3-ХФ	0	—	—	—	0.997	3.0	10	10–1500
	50	45	90	6.8				
	100	93	93	5.2				
	300	277	94	3.7				
	1000	994	99	2.5				
4-ХФ	0	—	—	—	0.997	3.0	10	10–1800
	50	44	88	7.0				
	100	94	94	4.9				
	300	278	94	3.7				
	1000	1004	100	2.5				
2,4-ДХФ	0	—	—	—	0.998	2.0	7.0	7.0–2000
	50	46	92	6.8				
	100	96	96	4.7				
	300	290	98	3.4				
	1000	1002	100	2.2				
2,4,6-ТХФ	0	—	—	—	0.995	5.0	15	15–1500
	50	45	90	6.8				
	100	92	92	4.5				
	300	285	95	3.5				
	1000	1036	104	2.5				
ПХФ	0	—	—	—	0.993	6.0	18	18–800
	50	40	80	8.2				
	100	90	90	5.9				
	300	278	93	3.8				
	1000	*	*	*				

^аПоказатель правильности; ^бпредел обнаружения; ^впредел определения. *Выходит за пределы интервала линейности градуировочного графика.

Таблица 3. Результаты определения хлорфенолов в образцах жировых отложений толстолобика методом “введено-найдено” ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Введено, нг/кг	Найдено, нг/кг	ПП, %	s_r , %	R^2	$P_{обн}$, нг/кг	$P_{опр}$, нг/кг	Интервал линейности градуировочного графика, нг/кг
2-ХФ	0	—	—	—	0.994	10	30	30–1200
	50	40	80	7.8				
	100	80	80	5.7				
	300	249	83	3.8				
	1000	915	91	2.3				
3-ХФ	0	—	—	—	0.994	10	30	30–1200
	50	40	80	6.8				
	100	78	78	5.2				
	300	250	83	3.7				
	1000	904	90	2.5				
4-ХФ	0	—	—	—	0.996	10	30	30–1500
	50	42	84	7.0				
	100	84	84	4.9				
	300	253	85	3.7				
	1000	932	93	2.5				
2,4-ДХФ	0	—	—	—	0.997	8.0	25	25–1800
	50	39	78	6.8				
	100	76	76	4.7				
	300	246	82	3.4				
	1000	920	92	2.2				
2,4,6-ТХФ	0	—	—	—	0.995	15	45	45–1500
	50	38	76	6.8				
	100	76	76	4.5				
	300	239	80	3.5				
	1000	900	90	2.5				
ПХФ	0	—	—	—	0.992	20	60	60–700
	50	*	*	*				
	100	77	77	5.9				
	300	240	81	3.8				
	1000	**	**	**				

* Ниже предела обнаружения; ** выходит за пределы интервала линейности градуировочного графика.

Таблица 4. Результаты анализа образцов рыб из Воронежского водохранилища ($n = 3$, $P = 0.95$)

Объект анализа	Вещество	Найдено*, нг/кг	s_r
Плотва, мышечная ткань $N = 5$	2-ХФ	37 ± 4	10.8
	3-ХФ	**	—
	4-ХФ	57 ± 6	10.2
	2,4-ДХФ	278 ± 25	9.1
	2,4,6-ТХФ	45 ± 5	11.0
	ПХФ	56 ± 4	8.9
Толстолобик, мышечная ткань $N = 5$	2-ХФ	47 ± 4	10.2
	3-ХФ	**	—
	4-ХФ	114 ± 9	9.2
	2,4-ДХФ	517 ± 38	6.7
	2,4,6-ТХФ	108 ± 9	9.0
	ПХФ	100 ± 8	8.2
Толстолобик, жировая ткань $N = 3$	2-ХФ	104 ± 7	7.7
	3-ХФ	82 ± 6	8.1
	4-ХФ	434 ± 25	4.5
	2,4-ДХФ	1529 ± 62	2.1
	2,4,6-ТХФ	383 ± 18	5.9
	ПХФ	411 ± 18	5.8
Толстолобик, печень $N = 3$	2-ХФ	**	—
	3-ХФ	**	—
	4-ХФ	34 ± 3	9.8
	2,4-ДХФ	317 ± 38	6.7
	2,4,6-ТХФ	**	—
	ПХФ	**	—
Плотва, молоки $N = 2$	2-ХФ	36 ± 4	10.2
	3-ХФ	**	—
	4-ХФ	119 ± 10	9.4
	2,4-ДХФ	928 ± 43	3.2
	2,4,6-ТХФ	225 ± 16	7.0
	ПХФ	98 ± 7	8.5
Плотва, икра $N = 2$	2-ХФ	84 ± 6	7.8
	3-ХФ	53 ± 4	8.4
	4-ХФ	295 ± 21	6.5
	2,4-ДХФ	995 ± 45	3.1
	2,4,6-ТХФ	194 ± 12	6.8
	ПХФ	100 ± 9	8.1

* Показаны максимальные результаты среди N образцов; ** ниже предела определения.

1529, 383 и 411 нг/г для 2-ХФ, 3-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ и ПХФ соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afsharsaveh Z., Sereshti H., Nodeh H.R. Monitoring of priority pollutants chlorophenols in water and milk by

headspace solid-phase microextraction based on electrospun polycaprolactam nanofibers decorated with cadmium oxide carbon nanotubes // J. Sep. Sci. 2020. V. 43. № 22. P. 4216.

<https://doi.org/10.1002/jssc.202000639>

2. Asiabi H., Yamini Y., Shamsaye M. Determination of ultra-trace amounts of chlorophenols in rain, tap and river water by an electrochemically controlled in-tube

- solid phase microextraction method // RSC Advances. 2016. V. 6. № 97. P. 94564.
<https://doi.org/10.1039/c6ra13768g>
3. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments // J. Hazard. Mater. 2008. V. 160. № 2-3. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.045>
 4. Igbinsola E.O., Odjadjare E.E., Chigor V.N., Igbinsola I.H., Emoghene A.O., Ekhaize F.O., Igiehon N.O., Idemudia O.G. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: The public health perspective // Sci. World J. 2013. V. 2013. Article 460215.
<https://doi.org/10.1155/2013/460215>
 5. Conte L.O., Schenone A.V., Alfano O.M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality // J. Environ. Manage. 2016. V. 170. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.002>
 6. Guo J., Mo J., Qi Q., Peng J., Qi G., Kanerva M., Lwata H., Li Q. Prediction of adverse effects of effluents containing phenolic compounds in the Ba River on the ovary of fish (*Hemiculter leucisculus*) using transcriptomic and metabolomic analyses // Sci. Total Environ. 2021. V. 801. Article 149554.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149554>
 7. Ge T., Han J., Qi Y., Gu X., Ma L., Zhang C., Naeem S., Huang D. The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish // Aquatic Toxicol. 2017. V. 184. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.01.005>
 8. Seiler J.P. Pentachlorophenol // Mutat. Res. 1991. V. 257. № 1. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/0165-1110\(91\)90018-q](https://doi.org/10.1016/0165-1110(91)90018-q)
 9. Zheng D., Jiao H., Zhong H., Qiu J., Yan X., Duan Q., Chai L. Chlorophenols in marine organisms from the southern coast of Hangzhou Bay, China, and an assessment of risks posed to human health // J. Ocean. Limnol. 2018. V. 36. P. 726.
<https://doi.org/10.1007/s00343-018-7039-3>
 10. Mu Y., Xing J., Shen J., Ying L., Mao L., Xu X., Lou Y., Wu X. Determination of 19 chlorophenols in fish by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry // Chinese J. Chromatogr. 2022. V. 40. № 5. P. 477.
<https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2021.12002>
 11. Gilroy É.A.M., Muir D.C.G., McMaster M.E., Darling C., Campbell L.M., Alaei M., Brown S.B., Sherry J.P. Halogenated phenolic compounds in wild fish from Canadian Areas of Concern // Environ. Toxicol. Chem. 2017. V. 36. № 9. P. 2266.
<https://doi.org/10.1002/etc.3781>
 12. Ge J., Pan J., Fei Z., Wu G., Giesy J.P. Concentrations of pentachlorophenol (PCP) in fish and shrimp in Jiangsu Province, China // Chemosphere. 2007. V. 69. № 1. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.025>
 13. Wang L., Fang E., Wang C., Chen Y., Lin Z., Xu D. Determination of trace pentachlorophenol and its sodium salt in animal-origin foods by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Chinese J. Chromatogr. 2018. V. 36. № 6. P. 518.
<https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2018.03017>
 14. Kim H., Hong J.K., Kim Y.H., Kim K.R. Combined isobutoxycarbonylation and tert-butyldimethylsilylation for the GC/MS-SIM detection of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A in mackerel samples // Arch. Pharm. Res. 2003. V. 26. № 9. P. 697.
<https://doi.org/10.1007/BF02976676>
 15. ГН 2.2.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. <https://docs.cntd.ru/document/901862249> (05.02.2022).
 16. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliyev Kh.S., Potapov M.A., Kovaleva E.N. Monitoring of phenols in natural waters and bottom sediments: preconcentration on a magnetic sorbent, GC-MS analysis, and weather observations // Chem. Pap. 2021. V. 75. Article 1445.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01398-6>
 17. Бриленок Н.С., Бахарева М.В., Вершинин В.И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 446. (Brilenok N.S., Bakhareva M.V., Vershinin V.I. UV-spectrometric determination of total phenols using diazotized sulfanilic acid // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. № 6. P. 551.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934818060047>
 18. Болдырев В.С., Вехов Д.А., Хоружая В.В., Самотева В.В. Ихтиофауна Цимлянского водохранилища // Вопросы ихтиологии. 2021. Т. 61. № 1. С. 36. (Boldyrev V.S., Vekhov D.A., Khoruzhaya V.V., Samoteeva V.V. Fish fauna of the Tsimlyansk reservoir // J. Ichthyol. 2021. V. 61. P. 80.)
<https://doi.org/10.1134/S0032945221010045>
 19. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Казимирова К.О., Штыков С.Н. Магнитная твердофазная экстракция и флуориметрическое определение некоторых фторхинолонов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 31. (Egunova O.R., Reshetnikova I.S., Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Magnetic solid-phase extraction and fluorimetric determination of some fluoroquinolones // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. P. 24.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934820010062>
 20. Ahmed S.F., Mofijur M., Parisa T.A., Islam N., Kusumo F., Inayat A., Le V.G., Badruddin I.A., Khan T.M.Y., Ong H.C. Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass // Chemosphere. 2022. V. 286. Article 131656.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656>
 21. Davankov V.A., Tsuyrupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties, Structure and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2010. 648 p.
 22. Дмитриенко С.Г., Тихомирова Т.И., Аяри В.В., Толмачева В.В., Кочук Е.В., Золотов Ю.А. Применение сверхсшитых полистиролов для концентрирования и разделения органических соединений и ионов элементов // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 830. (Dmitrienko S.G., Tikhomirova T.I., Ayari V.V., Tolmacheva V.V., Kochuk E. V., Zolotov Yu.A. Application of hypercrosslinked polystyrenes to the preconcentration and separation of organic compounds and

- ions of elements // *J. Anal. Chem.* V. 73. № 11. P. 1053.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934818110047>
23. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М., Цюрупа М.П., Блиникова З.К. Селективная адсорбция органических соединений из растворов на сверхсшитых полистиролах с предельными степенями сшивания // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 6. С. 601. (Saifutdinov B.R., Davankov V.A., Il'in M.M., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K. Selective adsorption of organic compounds from solutions on hyper-cross-linked polystyrenes with ultimate degrees of cross linking // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. V. 51. № 6. P. 957.)
<https://doi.org/10.1134/S2070205115060209>
24. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721. (Pastukhov A.V., Davankov V.A., Lubentsova K.I., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Structure and properties of magnetic composite sorbents based on hypercrosslinked polystyrenes // *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. V. 87. № 10. P. 1702.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024413100166>
25. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д. Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 10. С. 1431. (Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Proskuryakova E.D. Recovery and preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 10. P. 1626.)
<https://doi.org/10.1134/S1070427218100099>
26. Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 10. С. 1046. (Andreev Y.A., Chernov'yants M.S. Gas chromatographic determination of polychlorophenols after derivatization with monochloroacetic anhydride // *J. Anal. Chem.* 2010. V. 65. № 10. P. 1021.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934810100060>
27. Андреев Ю.А., Черновьянц М.С., Морозова В.Е. Идентификация и определение хлорированных фенолов в воде после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты газохроматографическим методом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 3. С. 449.
28. Kim H., Kim Y., Park S., Lee J., Choi J. Gas chromatographic determination of phenol in fish tissues as a phenyl acetate derivative following solvent extraction of acidified samples // *Acta Chromatogr.* 2018. V. 32. № 1–4. P. 64.
<https://doi.org/10.1556/1326.2018.00529>
29. Kontsas H., Rosenberg C., Jäppinen P., Riekkola M.-L. Glass fibre prefilter-XAD-2 sampling and gas chromatographic determination of airborne chlorophenols // *J. Chromatogr. A.* 1993. V. 636. № 2. P. 255.
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80239-5](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80239-5)
30. Покрышкин С.А., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Лахманов Д.Е., Ульяновский Н.В. Высокочувствительное определение хлорфенолов в морской воде методом газовой хроматографии–тандемной масс-спектрометрии // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 10. С. 768. (Pokryshkin S.A., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Y., Lakhmanov D.E., Ul'yanovskii N.V. Highly sensitive determination of chlorophenols in sea water by gas chromatography–tandem mass spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. P. 991.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934818100088>
31. Nakamura S., Daishima S. Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1038. № 1–2. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.03.040>
32. Maule A.G., Gannam A.L., Davis J.W. Chemical contaminants in fish feeds used in federal salmonid hatcheries in the USA // *Chemosphere*. 2007. V. 67. № 7. P. 1308.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.029>
33. Jackson E., Shoemaker R., Larian N., Cassis L. Adipose tissue as a site of toxin accumulation // *Compr. Physiol.* 2017. V. 7. № 4. P. 1085.
<https://doi.org/10.1002/cphy.c160038>
34. Arnot J., Gobas F. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms // *Environ. Rev.* 2006. V. 14. P. 257.
<https://doi.org/10.1139/A06-005>

УДК 543.544

НОВЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭРЕМОМИЦИНОМ

© 2023 г. Н. Ю. Чикурова^а, Д. С. Просунцова^а, А. Н. Ставрианиди^а, С. М. Староверов^а,
И. А. Ананьева^а, А. Д. Смоленков^а, А. В. Чернобровкина^а, *

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Получены новые сорбенты на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) для гидрофильной хроматографии (ГИХ) с эремомицином в функциональных слоях. Хроматографические свойства новых сорбентов оценивали с использованием теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз и путем изучения удерживания веществ различных классов в режимах ГИХ, хиральной и обращенно-фазовой хроматографии. Показано, что применение эремомицина для создания функциональных слоев приводит к увеличению гидрофильности сорбентов на разных типах матриц и позволяет экранировать их заряд. Возможно разделение 11 азотистых оснований, нуклеозидов с эффективностью до 25000 тт/м, 7 витаминов с эффективностью до 40000 тт/м на модифицированном сорбенте на основе аминопилсилкагеля, а также реализация трех разных режимов ВЭЖХ на сорбенте с эремомицином на основе ПС-ДВБ.

Ключевые слова: гидрофильная хроматография, многофункциональные сорбенты, силикагель, полистирол-дивинилбензол, эремомицин, сахара, водорастворимые витамины, аминокислоты, алкилбензолы, разделение энантиомеров.

DOI: 10.31857/S0044450223050031, EDN: MIEOPW

В настоящее время гидрофильная хроматография (ГИХ) представляет собой активно развивающийся метод, позволяющий определять как нейтральные, так и заряженные полярные соединения. Количество публикаций, посвященных ГИХ, постоянно растет, и метод в настоящее время используется в таких важных областях химии и биохимии, как анализ продуктов питания, объектов окружающей среды, лекарственных препаратов. Известно несколько десятков неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии, однако на рынке по-прежнему существует постоянный спрос на новые сорбенты, которые обладают другими свойствами или их получение включает инновационные методики. Селективность и эффективность в ГИХ зависит в значительной степени от структуры неподвижной фазы, поэтому актуальным направлением развития этого метода является синтез новых сорбентов и изучение их свойств [1].

Гликопептидные антибиотики, такие как эремомицин, часто используют в качестве хиральных селекторов для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Впервые хиральный сорбент с эремомицином получен в 2006 г. [2, 3]. Он представлял собой силикагель с эпоксигруп-

пами с привитым к ним эремомицином. Синтезированный сорбент проявил высокую способность к энантиораспознаванию аминокислот и профенов [4, 5].

Большое количество карбоксильных и аминокислотных групп на поверхности антибиотиков обеспечивает достаточную гидрофильность, поэтому создание новых фаз с данными макромолекулами может быть перспективно для разделения полярных соединений. Широкое применение находят фазы на основе силикагеля, модифицированные молекулами большого размера, например макроциклическими олигосахаридами. Такие молекулы, как циклодекстрины, циклофруктаны, кукурбитурилы содержат большое число полярных групп, обеспечивающих их гидрофильность. Молекула циклодекстрина обладает двойными свойствами: ее внутренняя поверхность гидрофобна, что позволяет удерживать в полости гидрофобные молекулы, а внешняя — достаточно гидрофильна для применения в ГИХ [6, 7]. Благодаря своей уникальной пространственной конфигурации, циклодекстрины также успешно используются в качестве хиральных селекторов для разделения энантиомеров. Таким образом, формирование функционального слоя на основе молекул, для

которых возможны различные типы взаимодействий, открывает перспективы для создания многофункциональных сорбентов.

Применение макромолекул может также способствовать экранированию матрицы и таким образом снижать ее вклад в процессы взаимодействия с сорбатами, что в дальнейшем позволит расширить круг используемых для синтеза частиц. Показано, что на селективность разделения в ГИХ влияет не только структура функционального слоя, но и способ его закрепления, а также природа матрицы [8, 9], поэтому представляет интерес изучение сорбентов с различными способами закрепления эремомицина на матрице. Согласно данным работы [9], переход от матриц на основе силикагеля к таковым на основе гидролитически стабильных ароматических сополимеров — эффективный способ создания многофункциональных неподвижных фаз. Сорбенты с подобной архитектурой позволяют работать в режимах ионной, гидрофильной и обращенно-фазовой хроматографии (**ОФ ВЭЖХ**) благодаря наличию ионообменных центров и формированию гидрофильного функционального слоя на поверхности гидрофобной ароматической матрицы, обеспечивающей удерживание неполярных веществ. В работе [9] авторы создали гиперразветвленный полярный функциональный слой на поверхности частиц сополимеров стирола и дивинилбензола. Альтернативным способом экранирования гидрофобной матрицы может стать ковалентное закрепление гидрофильных макромолекул. Перспективными модификаторами для создания многофункциональных сорбентов являются гликопептидные антибиотики, среди которых эремомицин выделяется более высокой гидрофильностью. Модифицирование гидрофобной матрицы эремомицином с целью гидрофилизации ее поверхности может способствовать созданию многофункциональных сорбентов, что позволит определять как гидрофобные соединения в варианте **ОФ ВЭЖХ**, так и полярные биологически активные вещества в режиме ГИХ, а наличие хирального селектора может обеспечить разделение энантиомеров.

Целью данной работы являлось получение новых неподвижных фаз, различающихся способами закрепления эремомицина в функциональных слоях, на основе различных типов матриц: силикагеля, 3-аминопропилсиликагеля и полистирол-дивинилбензола (**ПС-ДВБ**); изучение сорбентов в режиме ГИХ на примере разделения полярных веществ различных классов, в режиме **ОФ ВЭЖХ** — гидрофобных алкилбензолов, а также изучение свойств фаз в режиме хиральной ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. В качестве матриц для получения сорбентов использовали силикагель (Kromasil, 5 мкм, средний диаметр пор 11 нм,

удельная поверхность 313 м²/г); силикагель с привитыми аминопропильными радикалами Диасфер-110-Амин (ЗАО “БиоХимМакСТ”, Россия) со сферическими частицами диаметром 5 мкм, средний диаметр пор 11 нм, удельная поверхность 200 м²/г, 1.70% N; сополимеры стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, средним диаметром частиц 5.5 ± 0.5 мкм, площадью поверхности 650 м²/г и средним диаметром пор 4 нм.

Для синтеза сорбентов использовали: эремомицин, 96% (ЗАО “БиоХимМакСТ”, Россия), гидрохлорид метиламина 99.9% (Aldrich, США), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир >96.0% (Aldrich, США), триметиламин 45%-ный водный раствор (Aldrich, США).

Для изучения свойств сорбентов использовали: толуол х. ч. (компонент-Реактив, Россия); аденозин, >99.0%; урацил, >99.0%; теобромин, >98.0%; теофиллин, >98.0%; уридин, >98.0%; видарабин моногидрат, >98.0%; 5-метилуридин, >98.0%; 2'-деоксиуридин, >98.0%; N,N,N-триметилфенил-аммоний хлорид, >98.0%; тозилат натрия, >90.0% (ТСИ, Япония).

Сахара: D-(+)-рибоза, 98%; D-(+)-глюкоза, 99.5%; D-(+)-фруктоза, 99.9%; D-(+)-лактоза моногидрат, >98%; D-(+)-мальтоза моногидрат, >98%; D-(+)-сахароза, >98%; L-(+)-рамноза моногидрат, >98%; D-(+)-ксилоза, >98%; D-(+)-раффиноза пентагидрат (ТСИ, Япония).

Витамины: никотинамид, 99,7%; кислота никотиновая (Sigma-Aldrich, США). Рибофлавин (B₂), 99%; пиридоксин гидрохлорид (B₆), 99%; цианокобаламин (B₁₂) ч.д.а.; аскорбиновая кислота (витамин С), 99%; тиамин (B₁), >96% (ТСИ, Япония).

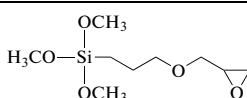
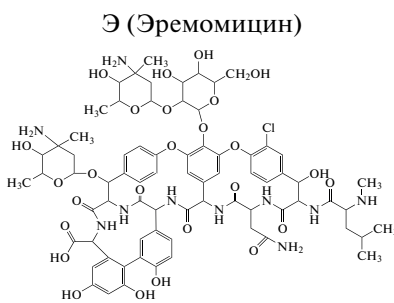
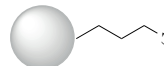
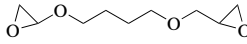
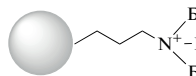
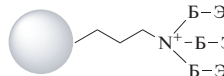
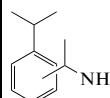
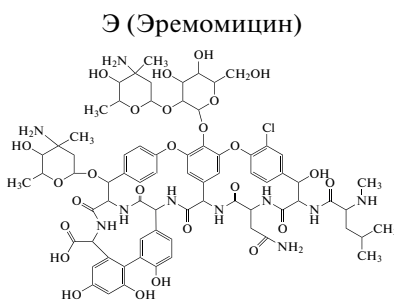
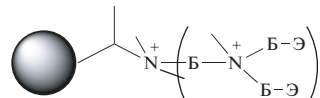
Азотистые основания, нуклеозиды: тимин, >99%; гуанозин, >98% (Sigma-Aldrich, Великобритания). Тимидин, >99%; аденин, >99%; цитозин, >99%; цитидин, >99%; гуанин 98%, ксантин, >99% (Sigma-Aldrich, Китай).

Органические кислоты: оксалат аммония, ацетат натрия х. ч. или ч. д. а. (Химмед и Лабтех, Россия). Гликолевая кислота, формиат натрия, пироват натрия, малоновая кислота, яблочная кислота, сукцинат натрия, молочная кислота, все х. ч. или ч. д. а. (Panreac, Испания). Пропионат натрия ч. д. а. (AppliChem, Германия). Глутаровая кислота, фумаровая кислота ч. д. а. (Merck, Германия).

Алкилбензолы: бензол, толуол, этилбензол, пропиленбензол, бутилбензол, пентилбензол, гексилбензол все х.ч. (Sigma-Aldrich, Россия).

Для изучения хроматографических свойств сорбентов использовали: жидкостной хроматограф Vanquish Flex с флуоресцентным детектором FLD и диодно-матричным детектором DAD (Thermo Scientific, США); систему ВЭЖХ Dionex Ultimate 3000 (Thermo Scientific, США), состоящую из двухканального насоса высокого давления, авто-

Таблица 1. Предполагаемые структуры неподвижных фаз и их обозначения

Сорбент	Матрица	Спейсер	Функциональная группа	Предполагаемая структура
С	С	—	—	
С-Э			Э (Эремомицин) 	
С _А -Б	С _А	Б (1,4-БДДГЭ) 		
С _А -Б-Э				
П-2Б		2Б 		
П-2Б-Э				

Обозначения: С — силикагель, С_А — 3-аминопропилсиликагель, П — аминированный полистирол-дивинилбензол, Б — 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (1,4-БДДГЭ).

матической системы ввода пробы, термостата колонок и детектора на диодной матрице. Хроматограммы регистрировали с помощью программного пакета Chromeleon 7.0. Система ГХ-МС Agilent GC (8890)-MS (5977B) (Agilent Technologies, США) состояла из моноквадрольного МС детектора с источником электронной ионизации, термостата колонки, охлаждаемого узла ввода пробы, термодесорбера (TDU 2) и автоматической роботизированной системы ввода пробы (Gerstel, Германия) и линии подачи газов (He, 1 мл/мин). Колонка ГХ: две соединенные последовательно колонки HP-5MS 15 м × 0.25 мм, 0.25 мкм (Agilent Technologies, США). Стеклокерамические термодесорбционные трубки (5 × 0.5 см). Кварцевая стекловата ЧДА (TRAJAN, Австралия). Применяли элементный анализатор PerkinElmer 2400 Series II CHNS Elemental Analyzer (PerkinElmer, Boston, США). Для упаковки сорбентов использовали стальные колонки размером 100 × 3 мм, которые заполняли при помощи насоса Knauer K-1900 (Knauer, Германия).

Синтез сорбентов и заполнение хроматографических колонок. Сорбент на основе силикагеля С (Kromasil, 5 мкм) и сорбент С-Э с иммобилизованным эремомицином (Диасфер-110-Ere) были предоставлены ЗАО “БиоХимМакСТ” (Россия) (табл. 1).

На первой стадии синтеза сорбентов С_А-Б и С_А-Б-Э проводили введение эпоксидных групп и их пространственное удаление от поверхности матрицы. К 2 г 3-аминопропилсиликагеля (мат-

рица С_А) добавляли 2 мл 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ). Реакцию проводили при 60°C и при перемешивании в течение 30 мин. Полученное вещество С_А-Б отфильтровывали, промывали 100 мл воды и 80 мл ацетонитрила, после чего делили на две части, одну из которых использовали на второй стадии. На второй стадии 0.5 г эремомицина растворяли в 25 мл дистиллированной воды, с помощью 1 М раствора КОН pH полученного раствора доводили до 8.50 и полученный раствор антибиотика добавляли к 1 г эпокси-активированного сорбента С_А-Б. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 ч, затем оставляли без нагревания и перемешивания в течение 7 дней. Полученное вещество С_А-Б-Э (табл. 1) отфильтровывали, промывали 100 мл воды и 80 мл ацетонитрила.

Для синтеза сорбентов на основе полимерной матрицы на первом этапе получали якорные аминогруппы на поверхности частиц ПС-ДВБ в соответствии с методикой [10]. Таким образом, неподвижные фазы П-2Б и П-2Б-Э синтезировали на аминированном ПС-ДВБ методом гиперразветвления [11–13] при использовании метиламина в первом цикле модифицирования и 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера в двух циклах модифицирования. Полученное соединение П-2Б делили на две части, одну из которых использовали для дальнейшего ковалентного модифицирования эремомицином аналогично фазе С_А-Б-Э. Полученный

сорбент П-2Б-Э отфильтровывали и промывали 1 л воды.

Колонки заполняли при давлении 300–400 бар. Для приготовления суспензии сорбентов на основе силикагеля использовали смесь 10 мл 0.1 М раствора KCl, 8 мл этанола и 2 мл 1,4-диоксана, на основе ПС-ДВБ – 20 мл воды. В качестве подвижной фазы для упаковки сорбентов на основе силикагеля использовали дегазированный ацетонитрил, для полимерных – 0.1 М раствор карбоната натрия.

Изучение структуры сорбентов. Элементный анализ полученных фаз на основе силикагеля показал увеличение содержания углерода и азота при модифицировании матриц эремомицином: 12.17% С, 1.25% N для С-Э; 9.04% С, 1.32% N для С_А-Б; 9.90% С, 1.51% N для С_А-Б-Э.

Изучение термодесорбции высушенных образцов сорбентов методом газовой хромато-масс-спектрометрии доказало закрепление эремомицина на поверхности разных матриц: силикагеля, аминопропилсиликагеля и полистирол-дивинилбензола. При нагревании до 250°C образцов сорбентов регистрировали сигналы фрагментов молекулы эремомицина. На масс-хроматограмме продуктов термического разложения сорбентов С-Э, С_А-Б-Э и П-2Б-Э наблюдали пики, предположительно относящиеся к крезолом или бензиловому спирту (время удерживания ~5 мин), разветвленных С7–С10 гидроксизамещенных енонов и сложных эфиров (8–10 мин), в том числе, предположительно, изопропилового эфира 3,4-диметил-2,4-пентадиеновой кислоты, 6-этил-7-гидрокси-4-октен-3-она, а также 2,4-диметил-1,3-циклопентандиона. Отличительной особенностью образцов С_А-Б-Э и П-2Б-Э по сравнению с С-Э являлось присутствие пика (10.2 мин) азотсодержащего фрагмента с основными сигналами m/z 84, 86 и 128, предположительно, 1,1,4-триметил-3-пирозолона, образование которого легко объяснить циклизацией при расщеплении пептидных связей молекулы эремомицина. Такое различие может быть связано с близостью матрицы силикагеля и фазы С-Э, образующей водородные связи, вследствие чего отщепляются только самые летучие фрагменты молекулы антибиотика. Обнаруженные сигналы хорошо согласуются с молекулярной структурой эремомицина и отсутствуют на хроматограммах других изученных сорбентов, не содержащих эремомицин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучали свойства сорбентов на основе силикагеля и сополимеров стирола и дивинилбензола, модифицированных эремомицином, ковалентно закрепленным на поверхности матриц различными способами. Для оценки применимости таких неподвижных фаз к разделению полярных ве-

ществ в режиме ГИХ сравнили хиральный сорбент Диасфер-110-Еге производства ЗАО “Био-ХимМак СТ” (Россия) на основе силикагеля с иммобилизованным с помощью линейного глицидоксипропильного спейсера эремомицином, а также синтезировали новую фазу на основе 3-аминопропилсиликагеля с использованием бифункционального спейсера 1,4-БДДГЭ, на эпоксидных фрагментах которого далее закрепляли эремомицин. Использование подобного спейсера позволяет увеличить количество закрепляемых макромолекул благодаря его разветвлению на поверхностных аминогруппах (от одной до трех на каждую исходную аминогруппу матрицы), а также дополнительно повысить степень экранирования матрицы. Показано, что такой подход является перспективным также для гидрофиллизации гидрофобной матрицы ПС-ДВБ, при этом в работе [14] увеличение степени разветвления спейсера и числа циклов модифицирования до двух приводило к наибольшей эффективности фаз по отношению к полярным веществам. В связи с этим для закрепления эремомицина на поверхности ПС-ДВБ предварительно создавали разветвленный слой 1,4-БДДГЭ в результате двух циклов модифицирования (табл. 1). Для оценки вклада функционального слоя эремомицина в свойства сорбентов изучали также разделяющие способности матриц и продуктов предыдущих стадий, не содержащих антибиотик. Таким образом, прототипами для сравнения являлись пары сорбентов С-Э и С (силикагель), С_А-Б-Э и С_А-Б на основе 3-аминопропилсиликагеля, П-2Б-Э и П-2Б на основе ПС-ДВБ (табл. 1). Полученные фазы сравнивали с помощью теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз [15, 16] и на примере разделения модельных смесей сахаров, аминокислот, азотистых оснований и нуклеозидов, водорастворимых витаминов, а также органических кислот и алкилбензолов.

Тест Танака и поведение модельных аналитов.

Гидрофильность. Согласно результатам теста Танака для гидрофильных сорбентов, представленным в табл. 2, сорбенты, модифицированные эремомицином ($\lg P = -3.21$ согласно Eriweb 4.1), продемонстрировали большие величины фактора удерживания уридина $k(U)$, отвечающего за оценку гидрофильных взаимодействий, по сравнению с соответствующими матрицами и сорбентами-прототипами, что свидетельствует об успешном введении гидрофильных фрагментов в структуру функциональных слоев.

При рассмотрении нейтральных полярных сахаров и цвиттер-ионных аминокислот в качестве модельных объектов для попарного сравнения полученных сорбентов показано, что при модифицировании с помощью эремомицина всех трех типов матриц (на основе силикагеля С, с пространственным удалением функционального слоя С_А-Б и полимерной матрицы П-2Б) факторы удерживания

Таблица 2. Величины коэффициентов селективности теста Танака и факторов удерживания модельных веществ

Сорбент	$k(U)$	$\alpha (CX)$	$\alpha (AX)$	$\alpha (V/A)$	$\alpha (CH_2)$	$\alpha (OH)$	$\alpha (Tb/Tr)$
С	0.76	45.10	0.09	1.17	1.14	1.09	1.23
С-Э	2.49	1.56	1.66	1.25	1.14	1.42	1.09
С _А -Б	1.63	0.00	26.94	1.39	1.23	1.64	0.44
С _А -Б-Э	2.04	0.00	19.40	1.40	1.23	1.66	0.50
П-2Б	0.39	0.00	271.30	1.29	1.14	2.28	0.20
П-2Б-Э	1.15	0.00	34.13	1.32	1.12	1.79	0.52

Условия: подвижная фаза CH_3CN —20 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.7 (90 : 10); скорость потока 0.5 мл/мин; УФ-детектирование при 254 нм.

сахаров и аминокислот значительно увеличиваются (табл. 3), что согласуется с увеличением гидрофильности поверхности по результатам теста Танака. Наибольшее увеличение факторов удерживания сахаров (в 2–3 раза) и аминокислот (в 2–3.5 раза) отмечено для пары: матрица С и сорбент С-Э без значительного удаления функционального слоя. При сравнении сорбентов С_А-Б-Э и С-Э, различающихся способами закрепления эремомицина в функциональных слоях, наблюдали меньшие факторы удерживания практически всех полярных нейтральных и цвиттер-ионных веществ на сорбенте С_А-Б-Э, что, вероятно, связано с наличием в структуре гидрофобных бутильных фрагментов. Таким образом, показано, что удерживание аналитов зависит от длины и структуры спейсера.

Наименьшее увеличение факторов удерживания сахаров — до 1.5 раз при введении эремомицина в функциональный слой — среди рассматриваемых сорбентов показала пара фаз на основе ПС-ДВБ, что может свидетельствовать о сохранении все еще значительного влияния гидрофобной матрицы на удерживание полярных нейтральных сахаров, несмотря на увеличение гидрофильности сорбента.

Введение эремомицина в функциональные слои на всех матрицах также привело к увеличению факторов удерживания азотистых оснований и нуклеозидов (табл. 3). Интересно отметить, что фактор удерживания наиболее гидрофильного гуанозина для пары сорбентов на основе силикагеля после закрепления эремомицина увеличился в 30 раз, а для пары сорбентов на основе ПС-ДВБ — в 10 раз. Такое значительное изменение факторов удерживания полярного вещества обосновывает перспективность использования антибиотиков для гидрофилизации поверхности различных матриц.

Водорастворимые витамины — группа аналитов, характеризующаяся разными кислотно-основными свойствами, полярностью и зарядом, вклад в удерживание которых могут вносить различные взаимодействия. Удерживание витаминов, заряженных в условиях разделения, в большей степени зависит от электростатических взаи-

модействий и будет рассмотрено в дальнейшем в рамках катионо- и анионообменной селективности [17]. Здесь же необходимо отметить увеличение факторов удерживания незаряженных витаминов при модифицировании различных матриц эремомицином, а также увеличение факторов удерживания всех витаминов при модифицировании матрицы на основе ПС-ДВБ (табл. 3), что свидетельствует в пользу экранирования гидрофобной поверхности.

Катионообменная селективность. Установлено существенное уменьшение катионообменной селективности $\alpha(CX)$ для сорбента на основе силикагеля С-Э по сравнению с матрицей С (табл. 2), что указывает на экранирование отрицательного заряда силикагеля при закреплении антибиотика.

Получение зависимостей факторов удерживания от доли сильного растворителя и концентрации элюирующего иона позволяет оценить вклад распределительного, адсорбционного и ионообменного механизмов удерживания, реализующихся в режиме ГИХ. Согласно теории метода гидрофильной хроматографии [18], близость коэффициента корреляции к единице в уравнении (1) свидетельствует о реализации адсорбционного механизма удерживания, а в уравнении (2) — соответственно о преобладании распределительного механизма. Близость наклона зависимости (3) к единице позволяет оценить степень влияния элестростатических взаимодействий:

$$\lg k' = a - m \lg w(H_2O), \quad (1)$$

$$\lg k' = b - m_1 w(H_2O), \quad (2)$$

$$\lg k' = -\lg [c]_m + \lg b_{\text{ИХ}}, \quad (3)$$

где $w(H_2O)$ — доля воды как сильного растворителя, а $[c]_m$ — концентрация элюирующего иона в подвижной фазе.

Согласно данным табл. 4, на матрице С реализуется адсорбционный механизм удерживания витамина В₁ со значительным вкладом электростатических взаимодействий, а на сорбенте С-Э наблюдается увеличение вклада распределительного механизма в сочетании с адсорбционным вследствие гидрофилизации поверхности сорбента при введении эремомицина в функциональный слой. При этом уменьшение факторов

Таблица 3. Величины факторов удерживания модельных веществ

Вещество	C	C-Э	C _A -Б	C _A -Б-Э	П-2Б	П-2Б-Э
Сахара						
Рибоза	0.61	0.85	0.18	0.30	0.19	0.29
Фруктоза	1.00	1.45	0.54	0.77	0.39	0.52
Глюкоза	1.00	1.88	0.84	1.20	0.57	0.73
Сахароза	1.48	3.39	1.39	2.25	1.15	1.20
Лактоза	2.04	4.90	1.93	3.15	1.16	1.55
Мальтоза	1.70	4.71	2.04	2.96	1.32	1.65
Аминокислоты						
Фенилаланин	1.37	3.74	1.96	2.21	2.47	3.43
Пролин	3.09	6.32	2.75	3.47	0.72	1.73
Аспарагин	2.64	9.32	5.51	6.86	2.23	4.20
Серин	3.88	8.45	8.82	10.63	3.09	4.74
Азотистые основания и нуклеозиды						
Тимин	0.43	1.53	0.52	0.84	0.43	1.09
Урацил	0.52	1.84	0.83	1.08	0.43	1.26
2'-Дезоксиуридин	0.73	2.16	1.00	1.27	0.45	1.02
Уридин	2.20	3.25	1.65	2.10	0.71	1.64
Аденозин	1.76	4.49	1.96	2.60	0.86	1.77
Аденин	2.20	5.07	2.45	3.03	0.98	2.23
Цитозин	3.20	17.91	2.67	4.58	0.73	8.33
Цитидин	2.99	10.39	3.77	5.35	1.21	3.98
Гуанин	2.46	27.98	7.47	11.09	2.12	14.89
Гуанозин	2.46	72.63	8.92	18.42	3.14	29.82
Ксантин	1.02	17.27	16.28	21.00	4.17	31.11
Витамины						
Никотинамид	0.81	1.07	0.51	0.59	0.20	0.29
B ₆	2.02	1.96	1.43	1.67	0.52	0.78
B ₂	2.95	5.07	2.12	2.71	0.92	1.93
B ₁	69.42	12.93	0.62	1.15	0.02	0.68
Никотиновая кислота	1.68	5.19	10.75	10.80	3.10	4.91
B ₁₂	18.77	16.01	4.80	6.22	0.11	0.37
Витамин С	1.95	5.46	18.70	17.54	2.69	4.01
Кислоты						
Пировиноградная	0.47	1.12	0.70	0.92	2.27	2.12
Аскорбиновая	0.97	1.89	2.20	2.79	2.19	2.33
Глутаровая	3.65	8.79	7.02	9.50	14.33	18.79
Винная	3.92	6.54	6.39	8.12	16.11	13.79
Щавелевая	4.00	6.99	14.46	16.39	20.40	19.19
Фумаровая	4.37	7.41	7.15	9.09	23.23	26.89
Алкилбензолы						
Бензол	—	—	—	—	2.36	2.22
Толуол	—	—	—	—	3.19	3.04
Этилбензол	—	—	—	—	4.07	3.89
Пропилбензол	—	—	—	—	5.60	5.41
Бутилбензол	—	—	—	—	7.95	7.78
Пентилбензол	—	—	—	—	11.02	10.92
Гексилбензол	—	—	—	—	15.75	15.74

Условия: сахара: подвижная фаза (ПФ) CH₃CN–H₂O (85 : 15); рефрактометрическое детектирование. Аминокислоты: ПФ CH₃CN–1 мМ фосфатный буферный раствор (ФБ) с pH 6.5 (80 : 20); УФ-детектирование при 200 нм. Азотистые основания и нуклеозиды: ПФ CH₃CN–20 мМ ААБ (90 : 10); УФ-детектирование при 254 нм. Витамины: ПФ для никотинамида, B₆, B₁, B₂: CH₃CN–100 мМ ААБ (90 : 10); ПФ для никотиновой кислоты, B₁₂, витамина С: CH₃CN–100 мМ ААБ (80 : 20); УФ-детектирование при 270 нм. Органические кислоты: ПФ CH₃CN–10 мМ ФБ с pH 7.0 (80 : 20); УФ-детектирование при 200 нм. Алкилбензолы: H₂O–CH₃CN (20 : 80); УФ-детектирование при 254 нм. Скорость потока – 1 мл/мин.

Таблица 4. Уравнения и коэффициенты корреляции логарифмической и билогарифмической зависимостей факторов удерживания тиаминa от доли водной части (10–30%) в подвижной фазе (1, 2) или от концентрации (3) буферного раствора (10–100 мМ)

Сорбент	$\lg k' = f_1(w(\text{H}_2\text{O}))$	r_1	$\lg k' = f_2(\lg w(\text{H}_2\text{O}))$	r_2	$\lg k' = f_3(\lg c)$	r_3
С	$y = -4.4x + 2.2$	0.978	$y = -1.9x - 0.1$	0.999	$y = -0.5x + 0.5$	0.998
С-Э	$y = -5.4x + 1.7$	0.991	$y = -2.3x - 1.1$	0.999	$y = 0.2x + 0.5$	0.995

Условия: подвижная фаза CH_3CN –ААБ с pH 5.4; скорость потока – 1 мл/мин; УФ-детектирование при 270 нм.

удерживания тиаминa с возрастанием концентрации элюирующего иона в подвижной фазе и крутизна -0.5 соответствующей зависимости (3) для силикагеля сменяется обратным наклоном со снижением вклада электростатических взаимодействий до 0.2 в случае С-Э (табл. 4), что может свидетельствовать об отталкивании положительно заряженного аналита или эффекте высаливания. Полученные результаты совместно с уменьшением катионообменной селективности $\alpha(\text{СХ})$ подтвердили успешное экранирование отрицательного заряда силикагеля с помощью антибиотика, что отразилось на факторах удерживания положительно заряженного тиаминa, уменьшившихся в пять раз на сорбенте С-Э по сравнению с фазой С (табл. 2) и приводящих к снижению селективности по паре витаминов $\text{В}_1/\text{В}_2$ (рис. 1).

Анионообменная селективность. Сорбенты $\text{С}_\text{А}$ -Б и П-2Б характеризуются положительным зарядом поверхности и ярко выраженной анионообменной селективностью $\alpha(\text{АХ})$ вследствие протонирования аминогрупп в рабочих условиях, увеличения степени их замещения вплоть до кватернизации атомов азота исходных матриц

при присоединении до трех молекул 1,4-БДДГЭ к каждой аминогруппе. Существенное уменьшение величин $\alpha(\text{АХ})$ в двух парах сорбентов на основе разных матриц после их модифицирования эремомицином – $\text{С}_\text{А}$ -Б-Э и П-2Б-Э – аналогично свидетельствует об экранировании положительного заряда макромолекулой антибиотика.

Эффект экранирования положительно заряженной поверхности наблюдается также при оценке селективности для пары никотинамид/ В_1 : на сорбенте с пространственным удалением функционального слоя $\text{С}_\text{А}$ -Б-Э по сравнению с прототипом $\text{С}_\text{А}$ -Б происходит ее увеличение, а для сорбентов на основе полимерной матрицы П-2Б и П-2Б-Э селективность для этой пары витаминов иная. На сорбенте П-2Б с большой анионообменной селективностью (табл. 2) реализуется электростатическое отталкивание положительно заряженного тиаминa, и он элюируется практически с мертвым временем. Введение эремомицина в функциональный слой и в случае гидрофобной матрицы приводит к значительному уменьшению анионообменной селективности для

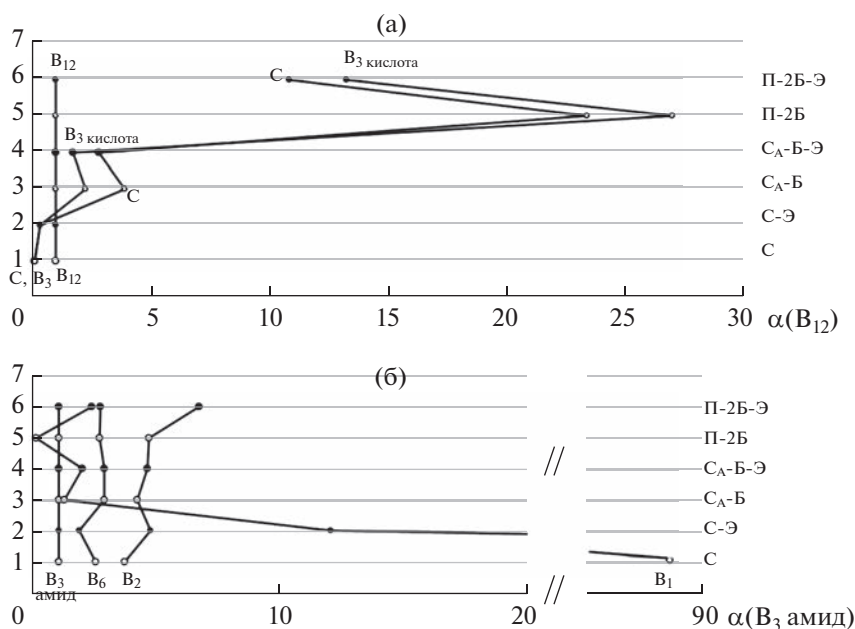


Рис. 1. Шкалы селективности сорбентов по отношению к витаминам. (а) Подвижная фаза для никотиновой кислоты, В_{12} , С: CH_3CN –100 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор (ААБ) (80 : 20); (б) подвижная фаза для никотинамида, В_6 , В_1 , В_2 : CH_3CN –100 мМ ААБ (90 : 10); УФ-детектирование при 270 нм; скорость потока 1 мл/мин.

сорбента П-2Б-Э и позволяет увеличить удерживание тиамина.

Для сорбента C_A -Б-Э отмечено уменьшение селективности для пары никотиновая/аскорбиновая кислоты по сравнению с прототипом C_A -Б, что согласуется с уменьшением его анионообменной селективности (табл. 2) и, как следствие, меньшим удерживанием диссоциированных и отрицательно заряженных карбоксильных групп аналитов в условиях разделения. В случае сорбентов на основе ПС-ДВБ наблюдали увеличение факторов удерживания этих кислот без значимого изменения селективности для их пары несмотря на существенное уменьшение анионообменной селективности сорбента П-2Б-Э по сравнению с прототипом П-2Б. На основании полученных результатов можно заключить, что именно повышение гидрофильности функционального слоя сорбента способствует возрастанию k' и вносит значимо больший вклад в удерживание веществ кислотного характера, чем его анионообменная селективность.

В качестве модельных объектов для изучения свойств и возможностей синтезированных сорбентов использовали также и другие органические кислоты, представляющие класс полярных отрицательно заряженных аналитов. Для их разделения в качестве подвижной фазы выбрали фосфатный буферный раствор с рН 7.0, не поглощающий электромагнитное излучение при длине волны 200 нм, используемой для детектирования органических кислот [19]. При выборе условий элюирования содержание буферного раствора снизили до 10 мМ для обеспечения растворимости фосфата в водно-органической среде, доля водной фазы составила 20%.

При модифицировании эремомицином матриц на основе силикагеля и аминопропилсиликагеля факторы удерживания кислот увеличивались практически в два раза (табл. 3), что согласуется с увеличением гидрофильности $k(U)$ в три раза и появлением анионообменной селективности в случае пары фаз С/С-Э. На примере пары C_A -Б/ C_A -Б-Э наблюдали увеличение факторов удерживания кислот только на 15–35% при возрастании гидрофильности на 20% и сохранении высокой анионообменной селективности, на порядок большей, чем для С-Э. Незначительное увеличение до 10% факторов удерживания ряда кислот, кроме винной и щавелевой, по сравнению с прототипом на основе полимера наблюдали для сорбента П-2Б-Э с большей гидрофильностью и на порядок меньшей анионообменной селективностью по сравнению с П-2Б. Таким образом, установлен незначительный вклад ионообменного механизма в удерживание анионов кислот, что может быть связано с понижением анионообменной селективности сорбентов при переходе к рабочему рН 7.0: в данных условиях элюирования удерживание кислот на полученных сорбентах определя-

ется в большей степени гидрофильностью фаз. Результаты, полученные для этого ряда кислот, согласуются с таковыми для аскорбиновой и никотиновой кислот в других условиях элюирования, что подтверждает правомерность сделанных выводов о доминирующем влиянии гидрофильности сорбента на удерживание веществ кислотного характера.

Интересно отметить, что происходит изменение порядка элюирования щавелевой и фумаровой кислот на сорбентах на основе полимера по сравнению с фазами на основе силикагеля. Этот факт, вероятно, связан с гидрофобными взаимодействиями аналитов и ПС-ДВБ, которые сохраняются и после модифицирования эремомицином.

Гидроксильная селективность $\alpha(OH)$ сорбентов возрастает для С-Э по сравнению с С, согласуясь с увеличением гидрофильности (табл. 2). Для фаз C_A -Б/ C_A -Б-Э и П-2Б/П-2Б-Э не наблюдали согласования изменения $\alpha(OH)$ с $k(U)$. Показано, что селективность по отношению к стереоизомерам $\alpha(V/A)$ и метиленовая селективность $\alpha(CH_2)$ значительно не изменяются для полученных сорбентов по сравнению с соответствующими матрицами, а величины $\alpha(Tb/Tr) < 1$ подтвердили основную природу сорбентов на основе аминопропилсиликагеля и полимера (C_A -Б, C_A -Б-Э, П-2Б, П-2Б-Э), $\alpha(Tb/Tr) > 1$ – кислотную природу сорбентов на основе силикагеля (С, С-Э).

Таким образом, показано, что закрепление эремомицина позволяет экранировать различные матрицы и является хорошим способом их гидрофизикации.

Эффективность и разделяющая способность модифицированных сорбентов. Среди всех сорбентов самую высокую эффективность продемонстрировали сорбенты на основе 3-аминопропилсиликагеля. Необходимо отметить значительное уменьшение эффективности практически по всем классам рассматриваемых соединений для сорбентов, модифицированных объемным антибиотиком, на основе силикагеля С-Э и на основе полимерной матрицы П-2Б-Э (рис. 2). В свою очередь, эффективность сорбентов C_A -Б и C_A -Б-Э на основе 3-аминопропилсиликагеля по азотистым основаниям и нуклеозидам, витаминам и кислотам сопоставима, а случае сахаров сорбент C_A -Б-Э продемонстрировал двукратное возрастание эффективности по сравнению с прототипом. Таким образом, способ закрепления эремомицина с пространственным удалением функциональных групп и повышенная степень экранирования гидрофильной матрицы благодаря наличию 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера позволяют сохранить эффективность при введении в слой молекул большого размера.

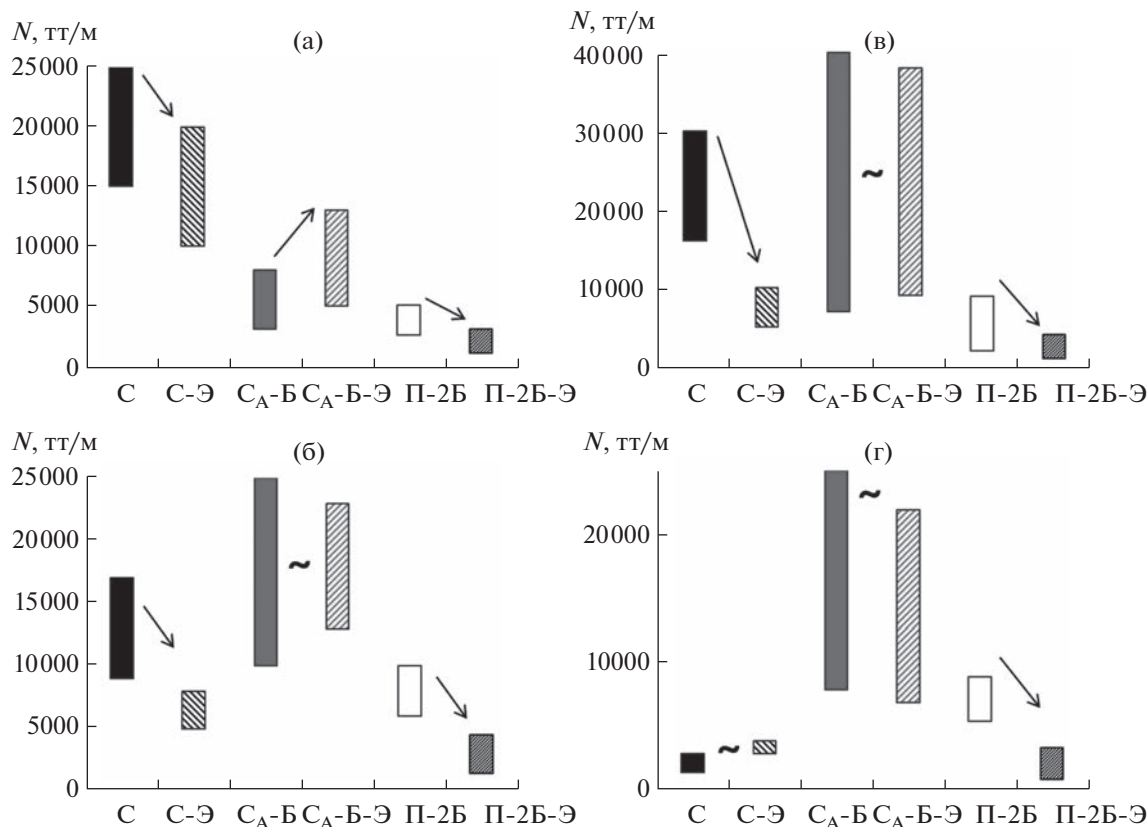


Рис. 2. Эффективность колонок по отношению к разным классам модельных веществ. (а): Сахара; подвижная фаза (ПФ): $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (85 : 15); рефрактометрическое детектирование. (б): Азотистые основания и нуклеозиды, ПФ: $\text{CH}_3\text{CN}-20$ mM ацетатно-аммонийный буферный раствор (ААБ) (90 : 10), pH 4.7; УФ-детектирование при 254 нм. (в): Витамины, ПФ для никотинамида, B_6 , B_1 , B_2 : $\text{CH}_3\text{CN}-100$ mM ААБ (90 : 10); pH 5.4; ПФ для никотиновой кислоты, B_{12} , С: $\text{CH}_3\text{CN}-100$ mM ААБ (80 : 20); pH 5.4; УФ-детектирование при 270 нм. (г): Органические кислоты, ПФ: $\text{CH}_3\text{CN}-10$ mM фосфатный буферный раствор (80 : 20); pH 7.0; УФ-детектирование при 200 нм. Скорость потока — 1 мл/мин.

С целью повышения экспрессности разделения смеси витаминов использовали градиентное элюирование. Благодаря увеличению селективности для пары никотинамид/ B_1 на сорбенте $\text{C}_A\text{-B-Э}$ по сравнению с прототипом $\text{C}_A\text{-B}$ возможно разделение данной пары до базовой линии. В целом сорбенты, полученные при модифицировании эремомицином, продемонстрировали хорошую разделяющую способность и разрешение пиков семи витаминов (рис. 3). Выбраны условия разделения азотистых оснований и нуклеозидов [20, 21]. Доля водной фазы для сорбентов С-Э и П-2Б-Э с наибольшими факторами удерживания этих соединений составила 15%, для сорбента $\text{C}_A\text{-B-Э}$ на основе 3-аминопропилсиликагеля — 10%. Благодаря сочетанию повышенной селективности сорбента $\text{C}_A\text{-B-Э}$ и его высокой эффективности максимальная разделяющая способность данного сорбента включает 11 азотистых оснований и нуклеозидов. Хроматограммы смесей представлены на рис. 4.

Многофункциональные возможности сорбентов.
Разделение гидрофобных веществ. Полученные

гидрофильные сорбенты на основе силикагеля ожидаемо не удерживают гидрофобные алкилбензолы и, таким образом, эти фазы могут быть бифункциональными, пригодными для использования в режимах гидрофильной и хиральной [2, 5] хроматографии. Наличие гидрофобной матрицы ПС-ДВБ позволяет реализовать дополнительный тип взаимодействий аналитов с такой архитектурой новых неподвижных фаз, благодаря чему становится возможным разделение гидрофобных соединений в режиме ОФ ВЭЖХ [8].

Порядок элюирования алкилбензолов на полимерных сорбентах П-2Б и П-2Б-Э характерен для ОФ ВЭЖХ (рис. 5), и их удерживание увеличивается с уменьшением содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Разделения смеси алкилбензолов в изократическом режиме удалось достичь за 10 мин при использовании воды и ацетонитрила в соотношении 20 : 80 (по объему). Факторы удерживания алкилбензолов на сорбенте П-2Б-Э несколько уменьшились по сравнению с прототипом П-2Б, что согласуется с большей гидрофильностью (табл. 2) сорбента П-2Б-Э, мо-

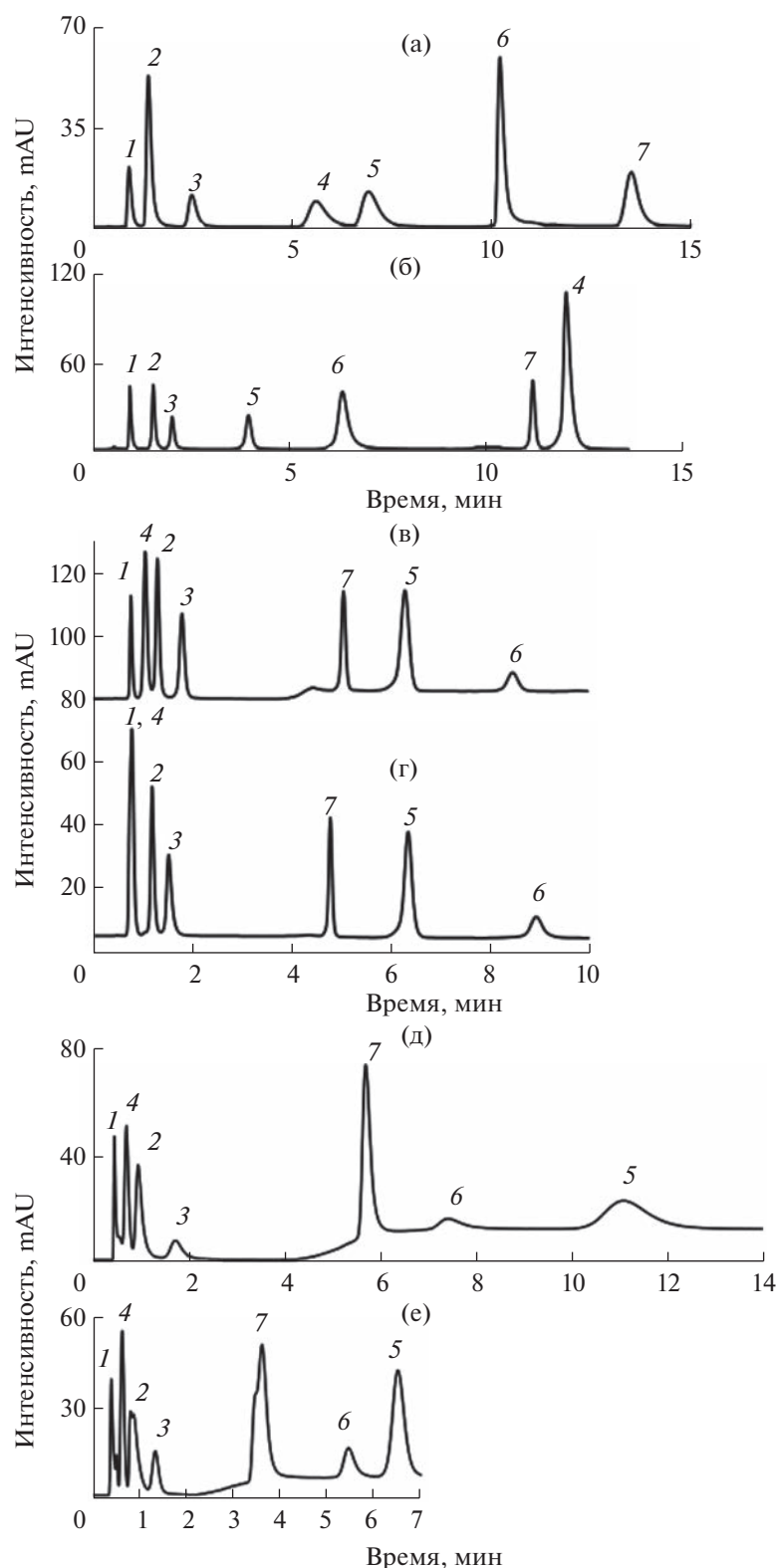


Рис. 3. Хроматограммы модельной смеси витаминов. ПФ: 100 мМ ААБ с pH 5.4–CH₃CN. Сорбенты: С-Э (а), С (б); градиентное элюирование для С-Э: 0–8 мин 12% ААБ, 9.5–16 мин 24% ААБ; для С: 0–7.5 мин 10% ААБ, 9–16 мин 31% ААБ. Сорбенты С_А-Б-Э (в), С_А-Б (г); градиентное элюирование: 0–2 мин 10% ААБ, 3.5–10 мин 25% ААБ. Сорбенты П-2Б-Э (д), П-2Б (е); ПФ: 100 мМ формиатно-аммонийный буферный раствор (АФБ) с pH 3.0–CH₃CN: градиентное элюирование для П-2Б-Э: 0–3.5 мин 10% АФБ, 4.7–15 мин 22% АФБ; для П-2Б: 0–1.5 мин 7% АФБ, 4.7–15 мин 15% АФБ; УФ-детектирование при 270 нм. 1 – никотинамид, 2 – В₆, 3 – В₂, 4 – В₁, 5 – никотиновая кислота, 6 – витамин С, 7 – В₁₂.

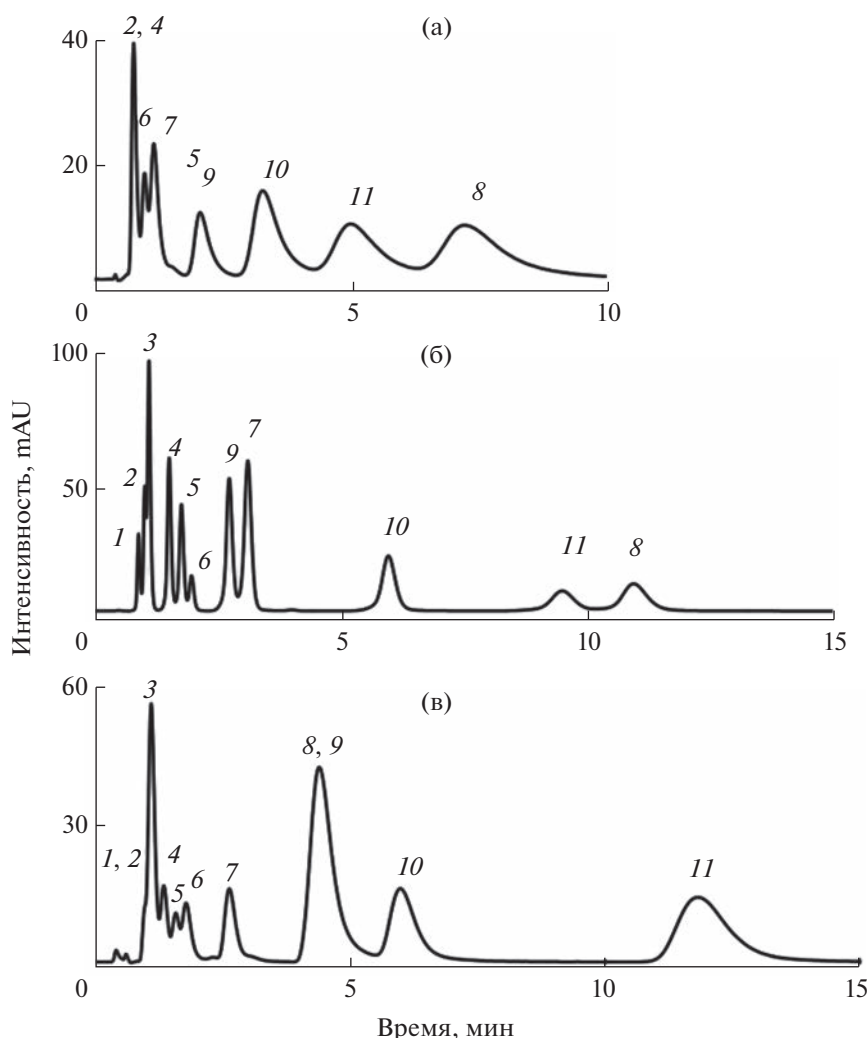


Рис. 4. Хроматограммы модельной смеси азотистых оснований и нуклеозидов. Сорбенты: П-2Б-Э (а), С_А-Б-Э (б), С-Э (в); ПФ: 20 мМ ААБ с рН 4.7–CH₃CN (15 : 85 для 1 и 3, 10 : 90 для 2); УФ-детектирование при 254 нм. 1 – тимин, 2 – урацил, 3 – 2'-дезоксирин, 4 – уридин, 5 – аденозин, 6 – аденин, 7 – цитидин, 8 – ксантин, 9 – цитозин, 10 – гуанин, 11 – гуанозин.

дифицированного антибиотиком. Однако, как и для других классов модельных соединений, применение эремомицина для создания нового функционального слоя приводит к уменьшению эффективности на сорбенте П-2Б-Э в два раза. Таким образом, несмотря на существенную гидрофилизацию поверхности, в случае модифицированного сорбента на основе ПС-ДВБ в значительной степени сохраняется влияние гидрофобной матрицы и возможна реализация различных типов взаимодействия аналитов с неподвижной фазой.

Разделение энантиомеров. Закрепление хирального селектора в функциональном слое сорбента может обеспечить его энантиоселективность, проявление которой также будет свидетельствовать об эффективности модифицирования матрицы. На сорбенте П-2Б-Э изучили удерживание оптически активных соединений. Содержание органической

добавки в элюенте варьировали от 95 до 5%. Неподвижная фаза проявила энантиоселективность к аминокислотам, порядок удерживания которых характерен для гидрофильной хроматографии. Достигнуто разделение энантиомеров ряда аминокислот и их производных при элюировании подвижной фазой метанол–0.05%-ный буферный раствор ацетата триэтиламина с рН 4.0 (80 : 20) (валин $\alpha = 2.2$, $R_s = 1.1$; лейцин $\alpha = 2.5$, $R_s = 1.3$; бензилоксикарбониласпарагин $\alpha = 1.7$, $R_s = 1.3$). При переходе к подвижной фазе состава ацетонитрил–10 мМ буферный раствор ацетата аммония с рН 5.2 достигли разделения энантиомеров 4-хлорфенилаланина до базовой линии при содержании ацетонитрила 60% ($R_s = 1.8$, $\alpha = 3.5$). Хроматограмма представлена на рис. 6. Проявленные хиральные свойства неподвижной фазы также подтверждают закрепление эремомицина на сорбенте.

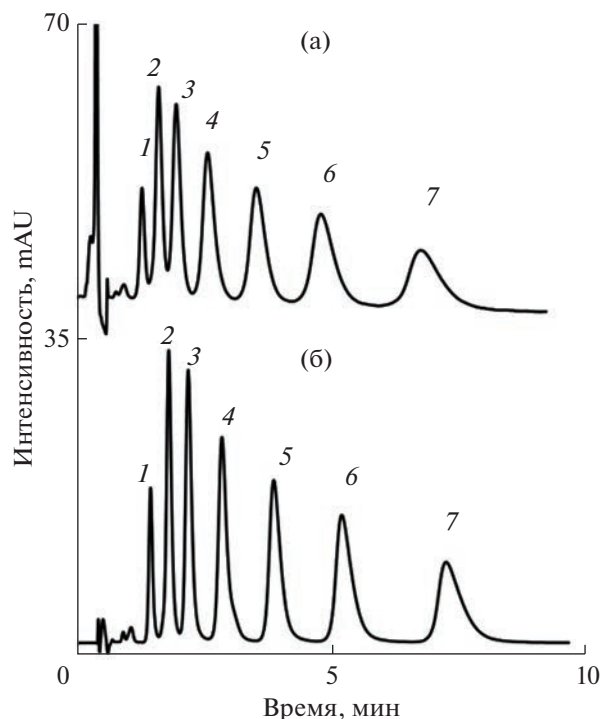


Рис. 5. Хроматограммы модельной смеси алкилбензолов. Сорбенты: П-2Б-Э (а), П-2Б (б); ПФ: $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (20 : 80); УФ-детектирование при 254 нм. 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – пропилбензол, 5 – бутилбензол, 6 – пентилбензол, 7 – гексилбензол.

Стабильность. Для оценки эксплуатационных характеристик полученных сорбентов изучили стабильность модифицированных фаз на основе трех различных матриц с эремомицином в функциональных слоях. Для этого через колонки непрерывно пропускали 10 л подвижной фазы, фиксировали времена удерживания полярных веществ различной природы (витаминов, азотистых оснований и нуклеозидов) через каждый 1 л элюента (рис. 7). Тестовые смеси анализов подбирали индивидуально для каждого сорбента.

Максимальное изменение времен удерживания в процессе использования колонок С-Э, C_A -

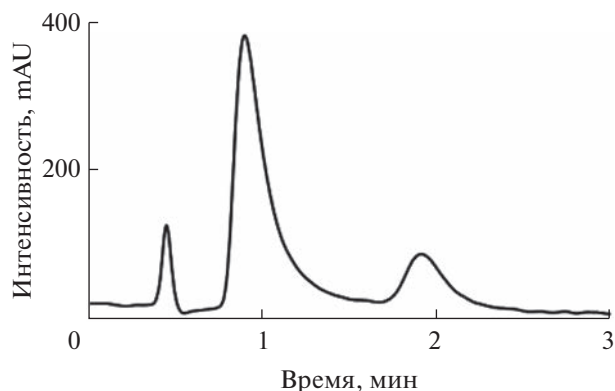


Рис. 6. Хроматограмма смеси энантимеров 4-хлорфенилаланина. ПФ: 10 мМ ААБ с pH 5.2– CH_3CN (60 : 40). Скорость потока – 1 мл/мин.

Б-Э, П-2Б-Э составило 10%, для сильноудерживаемого гуанозина на колонке C_A -Б-Э – 15%. В течение рассматриваемого времени пропускания элюента не отмечено значимых изменений селективности и эффективности для всех неподвижных фаз. Таким образом, полученные сорбенты продемонстрировали достаточную стабильность в ходе эксплуатации.

Изучены три новые неподвижные фазы на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола для гидрофильной хроматографии, модифицированные гликопептидным антибиотиком эремомицином. Показано, что использование антибиотика для создания новых гидрофильных функциональных слоев является перспективным подходом, поскольку приводит к увеличению гидрофильности поверхности разных типов матриц (силикагеля и ПС-ДВБ) и позволяет экранировать их заряд. Предложен способ закрепления эремомицина с помощью спейсера 1,4-БДДГЭ, позволяющий сохранить высокую эффективность сорбентов, модифицированных макромолекулами. Полученные неподвижные фазы на основе ПС-ДВБ являются многофункцио-

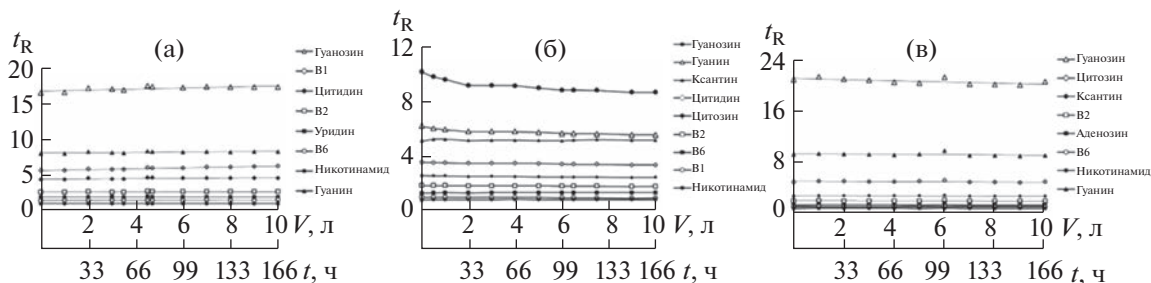


Рис. 7. Изменение времен удерживания полярных веществ в ходе эксплуатации колонок с сорбентами С-Э (а), C_A -Б-Э (б), П-2Б-Э (в); подвижная фаза (а), (б): 100 мМ ААБ с pH 5.4– CH_3CN (12 : 88 для сорбента С-Э, 10 : 90 для сорбента C_A -Б-Э), подвижная фаза (в): 100 мМ АФБ (pH 3.0)– CH_3CN (10 : 90%); УФ-детектирование при 270 нм; скорость потока 1 мл/мин.

нальными и позволяют реализовывать режимы ГИХ, ОФ ВЭЖХ и хиральной хроматографии для определения и разделения как полярных, так и гидрофобных веществ, а также энантиомеров благодаря наличию хирального селектора в функциональном слое.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909, в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды" с использованием оборудования ЦКП МГУ "Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование", приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта "Наука" и в рамках Программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buszewski B., Noga S. Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) – A powerful separation technique // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 402. P. 231.
2. Staroverov S.M., Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiyarov G.G., Katrukha G.S., Fedorova G.B. New chiral stationary phase with macrocyclic glycopeptide antibiotic eremomycin chemically bonded to silica // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1108. P. 263.
3. Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiyarov G.G., Staroverov S.M. Sorbents with immobilized glycopeptide antibiotics for separating optical isomers by high-performance liquid chromatography // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006. V. 42. P. 536.
4. Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васияров Г.Г., Староверов С.М. Высокоэффективная жидкостная хроматография энантиомеров α -аминокислот на силикагеле с иммобилизованным эремомисином // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 1. С. 64. (Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiyarov G.G., and Staroverov S.M. High-performance liquid chromatography of α -amino acid enantiomers on eremomycin-modified silica // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. № 1. P. 57.)
5. Шаповалова Е.Н., Федорова И.А., Ананьева И.А., Шпигун О.А. Макроциклические антибиотики как хиральные селекторы в высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярном электрофорезе // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 11. С. 1. (Shapovalova E.N., Fedorova I.A., Ananieva I.A., Shpigun O.A. Macrocyclic antibiotics as chiral selectors in high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 11. P. 1.)
6. Li Y., Zhu N., Chen T., Wei M., Ma Y. Stationary phase based on β -Cyclodextrin and poly(N-isopropylacrylamide) for HILIC and RPLC // *Chromatographia.* 2016. V. 79. P. 29.
7. Guo Z., Jin Y., Liang T., Liu Y., Xu Q., Liang X., Lei A. Synthesis, chromatographic evaluation and hydrophilic interaction/reversed-phase mixed-mode behavior of a "Click β -cyclodextrin" stationary phase // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 257.
8. Chikurova N.Yu., Shemiakina A.O., Shpigun O.A., Chernobrovkina A.V. Multicomponent Ugi reaction as a tool for fast and easy preparation of stationary phases for hydrophilic interaction liquid chromatography. Part I: The influence of attachment and spacing of the functional ligand obtained via the Ugi reaction // *J. Chromatogr. A.* 2022. V. 1666. Article 462804.
9. Popov A.S., Spiridonov K.A., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V., Zatirakha A.V. Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1642. Article 462010.
10. Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Preparation and characterization of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1323. P. 104.
11. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1470. P. 97.
12. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1482. P. 56.
13. Uzhel A.S., Gorbovskaia A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part I: Influence of primary amine substitutes in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1589. P. 65.
14. Понов А.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. 175.
15. Dolci M. Chromatographic Characterization of Stationary Phases for Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. Runcorn, Cheshire, UK: Thermo Fisher Scientific, 2013.
16. Kawachi Y., Ikegami T., Takubo H., Ikegami Y., Miyamoto M., Tanaka N. Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 5903.
17. Karatapanis A.E., Fiamegos Y.C., Stalikas C.D. HILIC separation and quantitation of water-soluble vitamins using diol column // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. P. 909.
18. Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Гидрофильная хроматография – перспективный метод определения полярных веществ // *Лаборатория и производство.* Т. 4. № 4. С. 76.
19. Marrubini G., Pedrali A., Hemstrom P., Jonsson T., Masolin G. Column comparison and method development for the analysis of short-chain carboxylic acids by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with UV detection // *J. Sep. Sci.* 2013. V. 36. P. 3493.
20. Chen Y., Bicker W., Wu J., Xie M., Lindner W. Simultaneous determination of 16 nucleosides and nucleobases by hydrophilic interaction chromatography and its application to the quality evaluation of Ganoderma // *J. Agric. Food Chem.* 2012. V. 60. P. 4243.
21. Tang T., Guo D., Huang S. Preparation and chromatographic evaluation of the hydrophilic interaction chromatography stationary phase based on nucleosides or nucleotides // *Anal. Methods.* 2021. V. 13. P. 419.

УДК 543

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СУММАРНОЙ СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАДУИРОВКИ ПО ОТНОШЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИЙ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. С. Н. Романов*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, 283114 Россия*

**e-mail: romanov.application@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Проведена математическая оценка влияния источников неопределенности на результаты измерения при использовании градуировки по отношениям концентраций в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Выведены формулы расчета относительной стандартной неопределенности различных составляющих. Показано, что в случае разных вариантов применения градуировки по отношениям концентраций суммарная стандартная неопределенность в основном зависит только от повторяемости измерения отношения интенсивности аналитической линии определяемого элемента к аналитической линии основного матричного компонента образца.

Ключевые слова: неопределенность, градуировка по отношениям концентраций, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, метод взвешенных наименьших квадратов, повторяемость.

DOI: 10.31857/S0044450223050122, EDN: MIRHKB

Развитие науки и технологий приводит к постоянному расширению перечня контролируемых показателей в различных материалах. В итоге растет интерес к многоэлементным методам анализа, однако при этом не меньшее внимание уделяется обеспечению точности проводимых измерений.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) имеет ряд особенностей, которые трудно переоценить: широкий спектр определяемых элементов, экспрессность, многоэлементность, простота градуировки, а для ряда инструментальных реализаций — и истинная одновременность регистрации отклика. При этом увеличивается набор математических алгоритмов обработки такого отклика для повышения точности.

Ранее сообщалось [1] об использовании особого приема — градуировки в отношениях концентраций (ГОК) на АЭС-ИСП-спектрометрах производства “Thermo Fisher Scientific”. Автор работы [1] показал, что при использовании этого подхода удается выполнять анализ бронзы и золота с точностью, сравнимой с классическими

методами, причем как для примесных элементов, так и для элементов основы. Точность оценивалась по результатам анализа аттестованных стандартных образцов, при этом анализ по всем компонентам выполнялся из единой навески, прошедшей единую пробоподготовку (кислотное растворение). Сравнение результатов определения марганца в ферромарганце по ГОСТ 16591.3-94 и предлагаемым методом АЭС-ИСП продемонстрировало хорошую точность при значительном сокращении общей продолжительности анализа.

В других работах авторы получили впечатляющие результаты при использовании ГОК в АЭС-ИСП при анализе различных материалов, не относящихся к металлам и сплавам: анализе геологических материалов [2], силикатном анализе карбонатных пород [3], анализе железорудного сырья [4]. Результаты, полученные при анализе стандартных образцов, позволили авторам констатировать, что использование ГОК в АЭС-ИСП дает показатели точности, сопоставимые со стандартизованными методиками, в комплексе со значительным уменьшением общего времени

анализа за счет одновременного определения компонентов образца [4].

Несмотря на получение экспериментальных данных, подтверждающих высокую точность результатов анализа, ранее не предпринималось попыток математически обосновать получаемую точность и оценить вклад различных составляющих в суммарную стандартную неопределенность при использовании ГОК в АЭС-ИСП.

Цель настоящей работы — оценка источников неопределенности при использовании ГОК в АЭС-ИСП и оценка суммарной стандартной неопределенности конечных результатов при использовании этого приема в количественном анализе различных материалов.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ГРАДУИРОВКИ В ОТНОШЕНИЯХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В АТОМНО- ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Градуировка в отношениях концентраций традиционно широко применяется в эмиссионных спектрометрах с искровым возбуждением спектра или с тлеющим разрядом при анализе металлов и сплавов, суть ее заключается в следующей системе уравнений [1]:

$$C_{\text{осн}} + C_a + C_b + \dots + C_r = 100\%, \quad (1)$$

где $C_{\text{осн}}$ — содержание основного матричного элемента образца; $C_a, C_b, \dots$ — содержания элементов $a, b, \dots$; C_r — суммарное содержание элементов, не определяемых методом (сумма неопределяемых компонентов, СНК).

$$1 + C_a^R + C_b^R + \dots = (100\% - C_r)/C_{\text{осн}}, \quad (2)$$

где $C_a^R, C_b^R, \dots$ — отношения содержаний элементов $a, b, \dots$ к содержанию основного матричного компонента образца, т.е. для i -го элемента:

$$C_i^R = C_i/C_{\text{осн}}. \quad (3)$$

Отношение содержаний C_i^R каждого i -го элемента определяется на основании следующего уравнения:

$$C_i^R = a_i + b_i I_i/I_{\text{осн}} + c_i (I_i/I_{\text{осн}})^2, \quad (4)$$

где a_i, b_i, c_i — коэффициенты градуировочной зависимости каждого i -го элемента, определяемые экспериментально путем анализа растворов стандартных образцов и/или искусственных модельных смесей, в которых C_i^R известна, равно как общая неопределенность этого значения.

В случае анализа металлов и сплавов ГОК реализуется достаточно легко, особенно в отношении драгоценных металлов, где все значимые

примеси определяются методом АЭС-ИСП. В случае анализа других объектов приходится принимать во внимание СНК (C_r), компонентами которой чаще всего являются:

- в цветной металлургии в некоторых сплавах: азот и водород;
- в черной металлургии: углерод.

В таком случае каждый результат, получаемый при АЭС-ИСП, пересчитывают в результат анализа с учетом величины C_r , которую определяют сторонними методами (например, в случае углерода в черных металлах и сплавах — по ГОСТ 22536.1-88 [5] или ГОСТ 2604.1-77 [6]). При этом пересчет проводят по формуле:

$$C'_i = \frac{C_i \times (100 - C_r)}{100}, \quad (5)$$

где C'_i — итоговое содержание i -го компонента, мас. %; C_i — содержание i -го компонента в мас. % согласно измерениям на спектрометре; C_r — СНК, мас. %.

В случае анализа неметаллических материалов, где, очевидно, сумма всех определяемых компонентов не может составлять 100% ввиду того, что методом АЭС-ИСП не определяется их форма нахождения, авторы принимают следующее.

Во-первых, при анализе геологических материалов [2, 3] считается, что все определяемые элементы присутствуют в образце в оксидной форме: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (в эту форму пересчитывается все общее содержание железа), MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO (в эту форму пересчитывается общее содержание марганца), P_2O_5 ; содержание элементов от Ag и As до Zn и Zr представляется в основной (элементарной, не оксидной) форме; C_r принимается равным потерям при прокаливании; $C_{\text{осн}}$ принимается равным содержанию SiO_2 в силикатных породах и CaO в карбонатных, конечный пересчет в целом аналогичен выражению (5).

Во-вторых, в случае анализа железорудного сырья [4] принимается, что все элементы представлены в оксидной форме за исключением серы и мышьяка, т.е. Al_2O_3 , MoO_3 , As_2O_3 , BaO , NiO , CaO , P_2O_5 , CoO , PbO , Cr_2O_3 , S , CuO , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , V_2O_5 , MgO , ZnO , MnO . Поскольку железо в анализируемых материалах может быть представлено как в форме FeO , так и Fe_2O_3 , математический аппарат усложняется. В обязательном порядке учитываются потери при прокаливании, определяемые по ГОСТ 23581.13-79 [7]. $C_{\text{осн}}$ принимается равным содержанию общего железа C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 по следующей формуле:

$$C_{\text{Fe}} = (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 1.1113 C_{\text{FeO}}) K, \quad (6)$$

где $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — содержание оксида железа(III), мас. %; 1.1113 — отношение массовой доли железа в виде FeO к массовой доле железа в виде Fe_2O_3 ; C_{FeO} — содержание FeO, мас. %; K — коэффициент пересчета, рассчитываемый по формуле:

$$K = \frac{100}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}}, \quad (7)$$

где ППП — потери при прокаливании, мас. %, по ГОСТ 23581.13-79 [7]; 0.1113 — поправка ППП, учитывающая количество кислорода, необходимое для окисления железа(II) в железо(III) при прокаливании; C_{FeO} — содержание FeO, мас. %.

Результаты АЭС-ИСП-анализа пересчитывают в результаты анализа с учетом потерь при прокаливании и содержания оксида железа(II), определяемых отдельно по ГОСТ 23581.13-79 [7] и ГОСТ 23581.3-79 [8] соответственно, а также с обратным пересчетом из Fe_2O_3 в элементарное железо в каждом конкретном образце по формулам:

$$C'_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}}(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}) \times 0.6994}{100} = \frac{C_{\text{Fe}}(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})}{142.98}, \quad (8)$$

$$C'_i = \frac{C_i(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})}{100}, \quad (9)$$

где C'_{Fe} — итоговое содержание общего железа, мас. %; C'_i — итоговое содержание i -го компонента, мас. %; C_{Fe} — содержание общего железа согласно измерениям на спектрометре, мас. %; 0.1113 — поправка ППП, учитывающая количество кислорода, необходимое для окисления железа(II) в железо(III) при прокаливании; 0.6994 — массовая доля железа в Fe_2O_3 ; C_i — содержание i -го компонента согласно измерениям на спектрометре, мас. %; ППП — потери при прокаливании, мас. %, по ГОСТ 23581.13-79 [7]; C_{FeO} — содержание оксида железа(II), мас. %, по ГОСТ 23581.3-79 [8].

На основании представленного математического аппарата ГОК далее определим основные составляющие суммарной стандартной неопределенности конечного результата при использовании ГОК в АЭС-ИСП.

ОЦЕНКА СУММАРНОЙ СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАДУИРОВКИ В ОТНОШЕНИЯХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Если некоторая величина y связана с x функцией $y = f(x)$, то в случае некоррелированных оце-

нок x_i суммарную стандартную неопределенность $u_c(y)$ вычисляют по формуле [9, 10]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (10)$$

где $u(x_i)$ — стандартная неопределенность x_i , являющаяся дисперсией или ковариацией x_i ; в простейшем случае это величина среднего квадратического отклонения.

При выполнении градуировки методом ГОК в самом простом случае определяются градуировочные коэффициенты a , b и c формулы (4). Для этого проводят эксперимент с использованием серии аттестованных стандартных образцов с известным значением C_i^R . При выполнении этой процедуры регистрируется не интенсивность излучения каждого определяемого элемента, а отношение интенсивностей $I_i/I_{\text{осн}}$.

Введем понятие относительной интенсивности I_i^R , равной отношению интенсивности аналитической линии i -го элемента к аналитической линии основного матричного компонента образца:

$$I_i^R = I_i/I_{\text{осн}}, \quad (11)$$

и тогда формула (4) преобразуется в

$$C_i^R = a_i + b_i I_i^R + c_i I_i^{R2}. \quad (12)$$

Принимая во внимание уравнение (10), получаем, что относительная стандартная неопределенность (отношение стандартной неопределенности к значению оценки измеряемой величины) измерения C_i^R как функции I_i^R равна отношению частной производной функции по I_i^R к самой функции, умноженной на стандартную неопределенность I_i^R :

$$\delta_{C_i^R} = \left| \frac{\partial C_i^R}{\partial I_i^R} \right| \Delta_{I_i^R} / \left(a_i + b_i I_i^R + c_i (I_i^R)^2 \right) = \frac{b + 2c_i}{a_i + b_i I_i^R + c_i (I_i^R)^2} \Delta_{I_i^R}, \quad (13)$$

где $\delta_{C_i^R}$ — относительная стандартная неопределенность измерения C_i^R — содержания i -го компонента, связанная со стандартной неопределенностью $\Delta_{I_i^R}$ измерения относительной интенсивности I_i^R .

Следует отметить, что в большинстве случаев в силу особенностей метода АЭС-ИСП используется линейная регрессия, поскольку рассматриваемый метод характеризуется близкой к линейной зависимостью аналитического сигнала от определяемой концентрации [11]. В сфере ис-

пользования ГОК в редких случаях необходимо в единой градуировке охватить столь широкие диапазоны измеряемых значений, когда требуется нелинейная регрессия, к тому же данная задача успешно решается автоматическим переключением на линии с меньшей чувствительностью. Но даже в случае использования регрессии квадратной функцией (13) значение коэффициента c достаточно мало, чтобы им пренебрегать в оценке величины относительной стандартной неопределенности. Кроме того, градуировочный график при правильном учете фонового сигнала и отсутствии загрязнений градуировочных растворов исходит из физического нуля [11], т.е. коэффициент a также пренебрежимо мал. Тогда

$$\delta_{C_i^R} = \frac{b_i}{b_i I_i^R} \Delta_{I_i^R} = \delta_{I_i^R}, \quad (14)$$

где $\delta_{I_i^R}$ — относительная стандартная неопределенность измерения относительной интенсивности I_i^R .

Таким образом, фактически повторяемость определения C_i^R будет равна повторяемости измерения I_i^R .

Согласно документации средств измерительной техники — спектрометров АЭС-ИСП [12, 13], используемых авторами работ [1–4], относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала (при концентрации, превышающей более чем в 1000 раз предел обнаружения) составляет не более 1%. Может сложиться впечатление, что повторяемость измерения I_i^R представляет собой сумму повторяемости измерения I_i и $I_{\text{осн}}$ [14], т.е. 2%. Однако приведенная выше оценка ухудшения повторяемости справедлива, если I_i и $I_{\text{осн}}$ представляют собой независимые величины. Принимая во внимание требования к измерительному оборудованию, а именно: необходимость обеспечения истинно одновременной регистрации I_i и $I_{\text{осн}}$ [1], очевидно, что при измерении отношения интенсивностей их повторяемость будет лучше в связи с исключением ряда случайных факторов, влияющих на эту величину: пульсаций перистальтического насоса, неравномерности распыления, флуктуаций подвода мощности и газовых потоков к плазменному разряду, недостаточной спектральной стабильности, а в ряде случаев — недостаточной стабильности электропитания [11]. Все эти факторы будут математически “сокращаться” при отношении интенсивностей, измеренных одновременно.

Следует отметить, однако, что на практике существенного улучшения повторяемости измерения не наблюдается. Так, авторы работы [2] лишь для ряда компонентов добились двухкратного улучшения повторяемости, выраженной как от-

носительное стандартное отклонение результатов 20 параллельных измерений, при этом для других компонентов этот показатель даже ухудшился — вплоть до 2.5% (табл. 1). К сожалению, на данный момент в литературе отсутствуют достаточные экспериментальные данные, демонстрирующие влияние ГОК на повторяемость, авторы оригинальных работ в основном обращают внимание на точность анализа, в то время как именно повторяемость показала бы очевидное достоинство измерения отношений интенсивностей как аналитического сигнала с целью минимизации случайных факторов, ухудшающих его прецизионность.

Обратим еще раз внимание на то, что документация средств измерительной техники регламентирует повторяемость при условии концентрации, превышающей более чем в 1000 раз предел обнаружения. Это означает, что критически важно при выборе элемента основы при использовании ГОК обеспечить, чтобы концентрация этого элемента в анализируемом растворе не оказалась ниже 1000-кратного значения предела обнаружения на аналитической линии, выбранной в конкретной методике как $I_{\text{осн}}$. В противном случае это может привести к существенному ухудшению повторяемости измерения $I_{\text{осн}}$, что автоматически ухудшит повторяемость I_i^R и отразится на всех определяемых элементах. В опубликованных работах, где использовалась ГОК, коэффициент разбавления при выполнении пробоподготовки составлял 200–500, что означает, что для соблюдения указанного выше требования аналитические линии элемента-основы должны характеризоваться пределами обнаружения не хуже:

$$\text{ПрО} = \frac{w_{\text{осн}} \times 10^7}{500 \times 1000} = 20w_{\text{осн}}, \quad (15)$$

где ПрО — минимальное значение предела обнаружения аналитической линии основы, ppb (мкг/л); 10^7 — коэффициент пересчета долей в процентах в ppb ; 500 — максимальный коэффициент разбавления; 1000 — критерий соответствия требованиям документации средств измерительной техники; $w_{\text{осн}}$ — минимальная массовая доля основного компонента в анализируемых объектах, мас. %.

Влияние величины суммы неопределяемых компонентов при анализе металлов, сплавов и геологических материалов. Отметим, что полученная оценка стандартной неопределенности не учитывает СНК. Однако эта величина учитывается при пересчете конечных результатов, а в ряде случаев — и при пересчете значений градуировочных стандартов. Оценим, критично ли влияние СНК на суммарную стандартную неопределенность.

Таблица 1. Относительное стандартное отклонение повторяемости, отн. % ($n = 20$) [2]

Компонент	Диапазон определяемых содержаний, мас. %	Градуировочные графики в абсолютных интенсивностях	Градуировочные графики с внутренним стандартом индием	Градуировочные графики в относительных концентрациях
Al ₂ O ₃	5.0–20.0	1.4	1.7	1.3
CaO	0.25–15.00	1.2	1.6	1.1
Fe ₂ O ₃	0.50–15.00	1.4	1.6	0.5
K ₂ O	0.50–5.00	2.8	2.2	0.7
MgO	0.10–15.00	1.3	2.2	0.5
MnO	0.030–0.500	1.5	2.1	1.0
Na ₂ O	0.50–10.00	2.2	2.0	1.2
P ₂ O ₅	0.010–0.300	1.5	1.2	2.5
SiO ₂	40.0–75.0	1.1	2.1	0.4
TiO ₂	0.050–2.00	1.7	1.9	0.5

Как уже упоминалось выше, в случаях, когда анализируемый объект содержит значимую сумму неопределяемых методом АЭС-ИСП компонентов (СНК), для получения конечных результатов анализа необходимо выполнить пересчет, в котором используется значение C_r , определяемое сторонними аналитическими методами. Очевидно, что это значение будет получено с неопределенностью, которой характеризуется соответствующая аналитическая методика, а поскольку данная величина будет участвовать в расчетах конечных значений — ее неопределенность должна быть также учтена.

В случае анализа металлов и сплавов, а также геологических материалов конечный пересчет результатов выполняется по формуле (5), следовательно, относительная стандартная неопределенность измерения C'_i как функции C_r будет равна отношению частной производной функции по C_r к самой функции, умноженной на стандартную неопределенность C_r [14]:

$$\delta'_i = \left| \frac{\partial C'_i}{\partial C_r} \right| \Delta_{C_r} / C'_i = \frac{C_i}{100} \Delta_{C_r} / \frac{C_i(100 - C_r)}{100} = \frac{\Delta_{C_r}}{100 - C_r}, \quad (16)$$

где δ'_i — относительная стандартная неопределенность измерения C'_i — итогового содержания i -го компонента, связанная с Δ_{C_r} — стандартной неопределенностью измерения СНК.

В случае металлов и сплавов C_r обычно не превышает 10 мас. %: так, даже в заэвтектических марках чугуна содержание углерода не превышает 7 мас. %. В случае же цветных металлов величина СНК еще ниже. При этом даже такие высокие содержания углерода существующие стандартные методики позволяют определять с максимальным допускаемым расхождением менее 0.1 мас. % [5, 6], поэтому можно принять, что в случае анализа металлов и сплавов относительная стандартная неопределенность измерения C'_i не превышает 0.0011 (или 0.11%).

При анализе геологических материалов C_r принимается равным потерям при прокаливании, величина которых для ряда материалов может быть значительной и достигать десятков процентов. Однако все методики определения этого показателя являются гравиметрическими и характеризуются высокой точностью, поэтому даже для высоких значений потерь при прокаливании стандартная неопределенность не превышает 0.4 мас. % при значениях потерь при прокаливании на уровне 30 мас. % [15–17]. Таким образом, в случае геологических материалов относитель-

ная стандартная неопределенность измерения C_i' не превышает 0.0060 (или 0.60%).

Влияние величины суммы неопределяемых компонентов при анализе железорудного сырья. При анализе железорудного сырья необходимо учесть влияние всех параметров, принимающих участие в пересчетах величин.

Как уже упоминалось выше, $C_{\text{очн}}$ для всех объектов, в том числе и стандартов, принимающих

участие в градуировке, рассчитывается по формулам (6) и (7), объединив которые получим

$$C_{\text{Fe}} = (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 1.1113C_{\text{FeO}}) \times \frac{100}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} = \frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}}, \quad (17)$$

Аналогично (16),

$$\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}} = \left(\left| \frac{\partial C_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right| \Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \left| \frac{\partial C_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} + \left| \frac{\partial C_{\text{Fe}}}{\partial \text{ППП}} \right| \Delta_{\text{ППП}} \right) / C_{\text{Fe}} =$$

$$= \frac{\left(\left| \frac{100}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \left| \frac{111.13 \times (100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}) - 0.1113 \times (100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}})}{(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})^2} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} + \left| \frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})^2} \right| \Delta_{\text{ППП}} \right)}{\frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}}} = \quad (18)$$

$$= \frac{1}{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}} \left(100\Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \left| \frac{11113 - 111.13\text{ППП} - 11.13C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} + \left| \frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{\text{ППП}} \right),$$

где $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}}$ — относительная стандартная неопределенность содержания общего железа C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 , связанная с $\Delta_{C_{\text{FeO}}}$ — стандартной неопределенностью содержания закиси железа, $\Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$ — стандартной неопределенностью содержания оксида железа(III) и $\Delta_{\text{ППП}}$ — стандартной неопределенностью потерь при прокаливании.

Таким образом, $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}}$ для каждого градуировочного образца будет иметь свое значение, зависящее от паспортных значений соответствующих показателей содержаний оксидов железа и потерь при прокаливании.

Учитывая метрологические характеристики общепринятых стандартных методик определения потерь при прокаливании, содержания оксида железа(II) и результаты определения общего содержания железа в железорудном сырье (ГОСТ

23581.13-79 [7], ГОСТ 23581.3-79 [8] и ГОСТ 32517.1-2013 [18] соответственно), приведенные в табл. 2–4, а также принимая, что $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ равно содержанию железа общего, умноженного на коэффициент 1.4298 (вследствие пересчета в форму оксида железа(III)), можно рассчитать значение $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}}$, при этом оказывается, что оно не превышает 0.02 (или 2%). Следует отметить, что в стандартных образцах материалов значения неопределенностей содержаний обычно ниже, чем в соответствующих стандартных методиках, поэтому оценка 0.02 является даже несколько завышенной.

Для расчета неопределенности, привносимой в итоговые значения содержания общего железа и отдельных компонентов железорудного сырья при перерасчете, из формул (8) и (9) получаем:

Таблица 2. Показатели точности и доверительные границы погрешности определения потерь при прокаливании в железорудном сырье согласно ГОСТ 23581.13-79 [7]

Потеря массы при прокаливании, мас. %	Показатель точности, доверительные границы погрешности и $\pm\Delta$ при $P = 0.95$
<0.5	± 0.04
0.5–1	± 0.06
1–2	± 0.1
2–5	± 0.2
5–10	± 0.25
10–20	± 0.35

Таблица 3. Показатели точности и доверительные границы погрешности определения оксида железа(II) в железорудном сырье согласно ГОСТ 23581.3-79 [8]

Массовая доля оксида железа(II), мас. %	Показатель точности, доверительные границы погрешности и $\pm\Delta$ при $P = 0.95$
0.5–1	± 0.1
1–2	± 0.15
2–5	± 0.2
5–10	± 0.25
10–20	± 0.3
20–30	± 0.35
30–45	± 0.4

$$\delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}} = \left(\left| \frac{\partial C'_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{ППП}}} \right| \Delta_{\text{ППП}} + \left| \frac{\partial C'_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / C'_{\text{Fe}} =$$

$$= \left(\frac{C_{\text{Fe}}}{142.98} \Delta_{\text{ППП}} + \frac{0.1113 C_{\text{Fe}}}{142.98} \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / \frac{C_{\text{Fe}} (100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}})}{142.98} =$$

$$= \frac{\Delta_{\text{ППП}} + 0.1113 \Delta_{C_{\text{FeO}}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}}},$$

$$\delta'_i = \left(\left| \frac{\partial C'_i}{\partial C_{\text{ППП}}} \right| \Delta_{\text{ППП}} + \left| \frac{\partial C'_i}{\partial C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / C'_i =$$

$$= \left(\frac{C_i}{100} \Delta_{\text{ППП}} + \frac{0.1113 C_i}{100} \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / \frac{C_i (100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}})}{100} =$$

$$= \frac{\Delta_{\text{ППП}} + 0.1113 \Delta_{C_{\text{FeO}}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}}} = \delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}},$$

где $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}}$ — относительная стандартная неопределенность определения содержания общего железа

C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 , а δ'_i — относительная стандартная неопределенность определения итогового содержания i -го компонента, связанные с $\Delta_{C_{\text{FeO}}}$ — стандартной неопределенностью определения содержания оксида железа(II) и $\Delta_{\text{ППП}}$ — стандартной неопределенностью определения

потерь при прокаливании; очевидно, что $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}} = \delta'_i$.

Вновь обращаясь к метрологическим характеристикам общепринятых стандартных методик определения потерь при прокаливании и содержания оксида железа(II) в железорудном сырье, приведенным в табл. 2 и 3, можно рассчитать максимальное значение δ'_i :

$$\delta'_i = \frac{0.35 + 0.1113 \times 0.4}{100 - 20 + 0.1113 \times 45} = 0.0046 \text{ (или } 0.46\%).$$

Неопределенность градуировки. При использовании ГОК определение градуировочной зависимости в целом не отличается от аналогичной задачи при традиционной градуировке и заключается в математической регрессии с определением градуировочных коэффициентов a , b и c регрессионного уравнения второго порядка (в случае ГОК — формула (4)). Для решения этой задачи

Таблица 4. Показатели точности и доверительные границы погрешности определения содержания железа общего согласно ГОСТ 32517.1-2013 [18]

Массовая доля железа общего, мас. %	Показатель точности, доверительные границы погрешности и $\pm\Delta$ при $P = 0.95$
10–20	± 0.20
20–50	± 0.30
50–75	± 0.40

обычно используют метод взвешенных наименьших квадратов, в котором в зависимости от того, является ли определяемый компонент основным или примесным, устанавливают равный статистический вес всех точек либо же вес, обратный соответствующей величине C_i^R . Последнее позволяет повысить значимость точек с низкими содержаниями определяемых компонентов, что критично именно для примесных элементов.

Неопределенность градуировки при использовании метода наименьших квадратов выражается стандартным отклонением S_{y-x} [19]:

$$S_{y-x} = \sqrt{\frac{N-1}{N-2}(S_y^2 - brS_xS_y)}, \quad (21)$$

где N — количество используемых градуировочных стандартов; S_y — стандартное отклонение определяемой величины во всем массиве используемых градуировочных стандартов (C_i^R — в ГОК, C_i — при традиционной градуировке); b — коэффициент градуировочной зависимости; r — коэффициент корреляции; S_x — стандартное отклонение аналитического сигнала во всем массиве используемых градуировочных стандартов (I_i^R — в ГОК, I_i — при традиционной градуировке).

Таким образом, принимая во внимание то, что фактически регрессия при выполнении традиционной градуировки и ГОК проводится по одним и тем же стандартам с одинаковым распределением вдоль градуировочной кривой, можно принять, что неопределенность градуировки будет такой же, как и при выполнении традиционной градуировки — при условии, что значения C_i^R и I_i^R будут характеризоваться неопределенностью не хуже, чем в искомым градуировочных стандартах [18].

Выше показано, что повторяемости измерений как индивидуальной интенсивности аналитической линии, так и I_i^R имеют соразмеряемые экспериментальные значения. Также очевидно, что применительно к анализу металлов и сплавов, а также геологических образцов ГОК имеет более низкие значения неопределенности C_i^R , поскольку используются исключительно данные паспортов стандартных образцов. При этом погрешности взвешивания, разбавления и прочих операций пробоподготовки градуировочных стандартов в этом случае не влияют на конечный результат, в отличие от традиционных процедур градуировки.

Применительно к анализу железорудных материалов $\delta_{Fe}^{Стд}$ — относительная стандартная неопределенность содержания общего железа C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 — имеет значение не более 0.02 (2%), что существенно меньше неопределенности, получаемой вследствие используемых при

пробоподготовке градуировочных стандартов процедур при традиционной градуировке.

Таким образом, можно утверждать, что неопределенность градуировки в случае ГОК будет ниже, чем при традиционной градуировке с использованием того же комплекта градуировочных стандартов.

Оценка суммарной стандартной неопределенности. Мы провели математическую оценку вкладов различных составляющих в суммарную стандартную неопределенность. Для того чтобы рассчитать окончательное значение этой величины при использовании ГОК, приведем все найденные относительные стандартные неопределенности к единой величине.

Из формул (3), (5) и (9) очевидно, что

$$1) \frac{\Delta_{C_i^R}}{\Delta_{C_i}} = \frac{\partial C_i^R}{\partial C_i} = \frac{1}{C_{осн}},$$

$$2) \frac{\Delta_{C_i}}{\Delta_{C_i}} = \frac{\partial C_i'}{\partial C_i} = \frac{100 - C_r}{100} \quad (\text{влияние СНК для ме-}$$

таллов, сплавов и геологических материалов),

$$3) \frac{\Delta_{C_i}}{\Delta_{C_i}} = \frac{\partial C_i'}{\partial C_i} = \frac{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}}{100} \quad (\text{влия-}$$

ние СНК для железорудного сырья).

Тогда

$$1) \Delta_{C_i} = \Delta_{C_i^R} C_{осн} = \delta_{C_i^R} C_i^R C_{осн} = \delta_{C_i^R} C_i,$$

$$2) \Delta_{C_i} = \frac{100\Delta_{C_i}}{100 - C_r} = \frac{100\delta_{C_i} C_i'}{100 - C_r} \quad (\text{влияние СНК для}$$

металлов, сплавов и геологических материалов),

$$3) \Delta_{C_i} = \frac{100\Delta_{C_i}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}} =$$

$$= \frac{100\delta_{C_i} C_i'}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}} \quad (\text{влияние СНК для же-}$$

лезорудного сырья).

При этом согласно оценкам выше:

$$\bullet \delta_{C_i^R} \leq 0.025;$$

$$\bullet \delta_i' \leq 0.0011 \text{ в случае металлов и сплавов;}$$

$$\bullet \delta_i' \leq 0.0060 \text{ в случае геологических материа-}$$

лов;

$$\bullet \delta_i' \leq 0.0046 \text{ в случае железорудного сырья;}$$

$$\bullet C_r \leq 10 \text{ в случае чугуна, для цветных металлов}$$

$$\text{и сплавов — значительно ниже;}$$

$$\bullet C_r \leq 30 \text{ в случае геологических материалов;}$$

$$\bullet (100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}) \geq 80, \text{ исходя из тео-}$$

$$\text{ретических экстремальных значений 20\% для по-}$$

терь при прокаливании по ГОСТ 23581.13-79 [7] и отсутствия оксида железа(II).

Принимая во внимание формулу (10) в случае практических применений ГОК значение суммарной стандартной неопределенности измерений D представляет собой:

- для металлов и сплавов:

$$D \leq \sqrt{(0.025C_i)^2 + \left(\frac{100 \times 0.0011}{100 - 10} C_i\right)^2 + (S_{iy-x})^2} = \sqrt{0.000626C_i^2 + (S_{iy-x})^2},$$

- для геологических материалов:

$$D \leq \sqrt{(0.025C_i)^2 + \left(\frac{100 \times 0.0060}{100 - 30} C_i\right)^2 + (S_{iy-x})^2} = \sqrt{0.000698C_i^2 + (S_{iy-x})^2},$$

- для железорудного сырья:

$$D \leq \sqrt{(0.025C_i)^2 + \left(\frac{100 \times 0.0046}{80} C_i\right)^2 + (S_{iy-x})^2} = \sqrt{0.000658C_i^2 + (S_{iy-x})^2}.$$

Поскольку S_{iy-x} — стандартное отклонение градуировки для i -го элемента — при использовании ГОК равно или менее аналогичного показателя в случае традиционной градуировки, пренебрегаем данным членом, и получаем, что

- для металлов и сплавов $D \leq 0.0250C_i$,
- для геологических материалов $D \leq 0.0264C_i$,
- для железорудного сырья $D \leq 0.0256C_i$.

Полученная расчетная величина хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными авторами работ [1–4].

Очевидно, что основной вклад в суммарную стандартную неопределенность вносит повторяемость измерения относительной интенсивности I_i^R , поэтому при дальнейшей разработке методик с использованием ГОК этой величине необходимо уделять особое внимание.

Проведена математическая оценка суммарной стандартной неопределенности измерений при использовании градуировки по отношениям концентраций в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Показаны основные источники неопределенности, выполнен их расчет на основании экспериментальных результатов и данных стандартизованных методик. С применением математической модели предложен критерий отбора аналитических линий основного матричного элемента образца.

Показано, что в рассмотренных случаях применения ГОК в АЭС-ИСП основным значимым источником неопределенности является повторяемость измерения отношения интенсивности аналитической линии определяемого элемента к аналитической линии основного матричного элемента образца. При этом ГОК позволяет исключить иные источники неопределенности, возникающие при процедурах взвешивания и разбавления, применяемых в традиционных методиках, что существенно повышает точность измерений. К сожалению, большая часть публикаций, посвященных измерениям с использованием ГОК, не освещает величину повторяемости аналитического сигнала, а в единственном источнике [2] приводится значение этого показателя, аномально более высокое, чем достигаемое при традиционной градуировке. Тем не менее даже с таким параметром удастся добиться впечатляющих результатов по точности, совместив в единой методике определение примесей с высокой чувствительностью и матричных элементов с высокой точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухбиндер Г.Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16. (Bukhbinder G.L. Determination of the macroamounts of elements on iCAP 6000 and iCAP 7000 spectrometers using calibration in relative concentrations // Industrial Laboratory. 2013. V. 79. № 12. P. 16.)
2. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24. (Karimova T.A., Bukhbinder G.L. Analysis of geological materials by ICP-AES with calibration in concentration ratio // Industrial Laboratory. 2019. V. 85. № 6. P. 24.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29>
3. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л., Качин С.В. Силикатный анализ карбонатных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой по отношениям концентраций // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 5. С. 16. (Karimova T.A., Bukhbinder G.L., Kachin S.V. Silicate analysis of carbonated rocks using ICP-AES with calibration by the concentration ratio // Industrial Laboratory. 2020. V. 86. № 5. P. 16.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-16-21>
4. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л., Романов С.Н., Качин С.В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 20. (Karimova T.A., Bukhbinder G.L., Romanov S.N., Kachin S.V. Analysis of iron ore by ICP-AES with calibration by the concentration ratio // Industrial Laboratory. 2021. V. 87. № 6. P. 20.)

- Kachin S.V.* Analysis of iron ores by ICP-AES // *Industrial Laboratory*. 2021. V. 87. № 6. P. 20.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24>
5. ГОСТ 22536.1-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения общего углерода и графита. М.: Стандартинформ, 2006. 10 с.
 6. ГОСТ 2604.1-77. Чугун легированный. Методы определения углерода. М.: Изд-во стандартов, 1977. 9 с.
 7. ГОСТ 23581.13-79. Руды железные, концентраты агломераты и окатыши. Методы определения потери массы при прокаливании. М.: Изд-во стандартов, 1979. 8 с.
 8. ГОСТ 23581.3-79. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения двухвалентного железа в пересчете на закись. М.: Изд-во стандартов, 1983. 8 с.
 9. РМГ 43-2001. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение "Руководства по выражению неопределенности измерений". М.: Стандартинформ, 2005. 24 с.
 10. *Бланк А.Б.* Неопределенность измерений и химический анализ // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 12. С. 1316. (*Blank A.B.* Uncertainty in measurements and chemical analysis // *J. Anal. Chem.* 2005. V. 60. № 12. P. 1316.) <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0262-z>
 11. *ICP Emission Spectrometry. A Practical Guide*, 2nd Ed. / Ed. Nolte J. Wiley-VCH, 2021. 288 p.
 12. Приложение к свидетельству № 54192 об утверждении типа средств измерений. М.: ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", 2014. 4 с.
 13. Приложение к свидетельству № 42358 об утверждении типа средств измерений. М.: ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", 2011. 4 с.
 14. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Изд. 6-е / Под ред. Позина М.Е. Л.: Химия, 1971. 824 с.
 15. ГОСТ 14657.1-96. Боксит. Метод определения потери массы при прокаливании. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. 6 с.
 16. ГОСТ 26318.14-84. Материалы неметаллорудные. Метод определения потери массы при прокаливании. М.: Изд-во стандартов, 1991. 4 с.
 17. ГОСТ 19609.13-89. Каолин обогащенный. Метод определения потери массы при прокаливании. М.: Изд-во стандартов, 1989. 4 с.
 18. ГОСТ 32517.1-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего. М.: Стандартинформ, 2014. 11 с.
 19. *Cornbleet P.J., Gochman N.* Incorrect least-squares regression coefficients in method-comparison analysis // *Clin. Chem.* 1979. V. 25. № 3. P. 432.

УДК 543.423.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНОГО СОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga–Ge–Te–I МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. И. И. Евдокимов^а, *, А. Е. Курганова^а, А. П. Вельмузов^а

^а Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук
ул. Тропинина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: iliya@citydom.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Разработана методика высокоточного определения матричных элементов высокочистых стекол системы Ga–Ge–Te–I, содержащих от 5 до 15 ат. % Ga, от 10 до 20 ат. % Ge, от 69 до 75 ат. % Te и от 1 до 6 ат. % I, с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Методика включает два независимых друг от друга этапа: определение отношения массовых долей Ga и Te к массовой доле Ge (этап 1) и определение массовой доли I (этап 2) в пробе стекла. На основе данных величин рассчитывают массовую и мольную доли каждого матричного элемента анализируемой пробы. Пробоподготовка включает кислотное растворение (обеспечивает количественный перевод Ga, Ge и Te в раствор) и щелочное вскрытие (обеспечивает количественный перевод I в раствор) проб. Правильность результатов анализа подтверждена сопоставлением результатов анализа модельных растворов и модельных образцов стекол с рассчитанным составом. Оцененная неопределенность результатов анализа составила 0.05–0.1 ат. % при $P = 0.95$.

Ключевые слова: стекла системы Ga–Ge–Te–I, определение матричных элементов, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450223050043, EDN: MIPKTY

Высокочистые халькогенидные стекла (ХС) системы Ga–Ge–Te–I – перспективные материалы для оптики ИК-диапазона 2–25 мкм [1]. Современные технологии изготовления высококачественных оптических изделий (окна, линзы, в том числе со специальными покрытиями; пассивные и активные оптические волокна и др.) основаны на использовании в качестве исходных веществ высокочистых ХС с допуском отклонением матричного состава от заданных значений в границах $\pm(0.1–0.5)$ ат. %. Это связано с чувствительностью многих свойств ХС к изменению матричного состава [1–3]. Потери матричных элементов на различных стадиях синтеза высокочистых ХС, начиная от загрузки прекурсоров методом испарения, заканчивая закалкой расплава, делают химический анализ необходимым этапом технологии изготовления высокочистых ХС для оптических применений. Это особенно актуально при изготовлении стекол системы Ga–Ge–Te–I из-за летучести йода и йодидов галлия и германия.

Высокоточный элементный анализ халькогенидных стекол обычно проводят методами рент-

геновской спектроскопии (рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ). Эти методы обеспечивают неопределенность результатов анализа на уровне 0.2–1 ат. %, но требуют для этого идентичные исследуемым стеклам образцы сравнения [4–6]. Для анализа новых материалов такие образцы, как правило, недоступны, а их изготовление обычно представляет собой многоэтапную и трудоемкую задачу, которая не всегда может быть выполнена с необходимой точностью. Реже используют химические методы анализа, основные недостатки которых – длительность и трудоемкость. Конкретные методики определения матричных элементов стекол системы Ga–Ge–Te–I в литературе не описаны.

В работах [7–10] продемонстрирована перспективность применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения матричных элементов стекол двойных систем (As–S, As–Se, Ge–Se), тройной системы (Ge–Se–Te) и четырехкомпонентной системы (Ga–Ge–As–Se) с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.1 ат. %. Всесторонняя освоенность мето-

да АЭС-ИСП для анализа растворов позволила отказаться от изготовления образцов сравнения, идентичных анализируемым стеклам, и вместо этого использовать образцы сравнения в виде растворов, приготовленных из доступных чистых простых веществ (Ga, Ge, As, S, Se, Te).

Цель настоящей работы – разработка методики определения матричных элементов четырехкомпонентных стекол системы Ga–Ge–Te–I, содержащих от 5 до 15 ат. % Ga, от 10 до 20 ат. % Ge, от 69 до 75 ат. % Te и от 1 до 6 ат. % I, методом АЭС-ИСП с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.1–0.5 ат. % при $P = 0.95$.

В работах [7–10] использовали кислотное растворение стекол и простых веществ для приготовления первичных градуировочных растворов. При кислотном растворении стекол Ga–Ge–Te–I вероятны потери йода в виде малорастворимого и достаточно летучего I_2 [11], поэтому важной частью работы являлась разработка иной методики пробоподготовки, обеспечивающей количественный перевод матричных компонентов стекол в раствор, а также соответствующих методик приготовления градуировочных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, материалы, оборудование. Для растворения (разложения) проб и разбавления растворов использовали дистиллированную воду, фтористоводородную и азотную кислоты, очищенные дистилляцией без кипения в аппаратах из фторопласта DST-1000-230 (Saville, США), гидроксид калия х. ч. в соответствии с ГОСТ 24363-80, водный раствор аммиака ос. ч. 23-5 в соответствии с ГОСТ 24147-80, водный раствор пероксида водорода ос. ч. 8-4 в соответствии с ТУ 2611-003-25665344-2008.

В качестве исходных веществ для приготовления первичных градуировочных растворов, модельных растворов и модельных образцов стекол использовали галлий, германий, теллур и тетраиодид германия с массовой долей основного вещества не менее 99.9999%, первичный стандартный раствор йодида калия с концентрацией последнего 0.100 ± 0.001 моль/л при $P = 0.95$. Теллур подвергали дополнительной очистке вакуумной дистилляцией для удаления газообразующих примесей и гетерогенных примесных включений, содержание которых не регламентируется в коммерческих образцах. Гранулы германия перед использованием прокаливали при 700°C в вакууме (10^{-3} Па) для удаления примеси монооксида германия.

Для разбавления растворов применяли мерные колбы из полипропилена номинальной емкостью 50, 100 и 250 мл (2 класс точности в соответствии с ГОСТ 1770-74), градуированные про-

бирки из полипропилена емк. 50 мл, оснащенные навинчивающейся крышкой, и пипеточные дозаторы ДПОП-1-100-1000 и ДПОП-1-20-200 (Термо Фишер Сайентифик, Россия) с регулируемым объемом дозирования от 0.100 до 1.000 мл и от 0.020 до 0.200 мл соответственно. Взвешивание проводили на весах класса точности “высокий” в соответствии с ГОСТ 53228.

Спектральное окончание осуществляли на АЭС-ИСП-спектрометре iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, США), обеспечивающем забор раствора с помощью перистальтического насоса, пневматическое распыление раствора аргонном, подачу аэрозоля в ИСП, разложение излучения ИСП по длинам волн на дифракционном полихроматоре со скрещенной дисперсией, одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий полупроводниковым матричным детектором, обработку информации и управление с помощью специализированной программы iTEVA.

Ход анализа. Анализ проводили в два этапа. На первом этапе пробу стекла растворяли в смеси азотной и фтористоводородной кислот, определяли соотношения массовых концентраций Ga, Ge и Te в полученных растворах и далее рассчитывали соотношения массовых долей Ga, Ge и Te в пробе. На втором этапе пробу стекла растворяли в щелочи, определяли массу йода в растворе пробы и далее рассчитывали массовую долю йода в пробе. Затем рассчитывали массовую долю каждого матричного компонента в анализируемом стекле. Для расчета мольной доли использовали значения атомной массы из руководства [12]. Неопределенность результатов измерений оценивали в соответствии с рекомендациями [13].

Определение соотношения массовых долей Ga, Ge и Te в пробе стекла Ga–Ge–Te–I (первый этап анализа). Принимая во внимание результаты работ [7–10], градуировочные функции представляли в относительных величинах (элемент сравнения – германий) в линейном виде:

$$\frac{I_{\text{Ga}}}{I_{\text{Ge}}} = a_1 \frac{c_{\text{Ga}}}{c_{\text{Ge}}} + a_0, \quad \frac{I_{\text{Te}}}{I_{\text{Ge}}} = b_1 \frac{c_{\text{Te}}}{c_{\text{Ge}}} + b_0, \quad (1)$$

где I и c – интенсивность линий эмиссии атомов и массовая концентрация Ga, Ge, и Te в распыляемых в ИСП градуировочных растворах соответственно; a и b – постоянные величины. Предполагается, что сумма массовых концентраций Ga, Ge и Te ($c_{\text{Ga}} + c_{\text{Ge}} + c_{\text{Te}} = c_{\Sigma}$) в распыляемых в ИСП градуировочных растворах одинакова.

Серию из пяти первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–Te готовили последовательным медленным растворением навесок галлия, германия и теллура в смеси воды, азотной и фтористоводородной кислот, взятых в объемном соотношении 3 : 3 : 1. Растворение проводили непосредственно в мерных колбах емк. 250 мл,

средняя скорость растворения не превышала 1 г/ч без дополнительного нагрева. Для растворения 2.50 ± 0.01 г галлия, германия и теллура использовали 25 мл смеси кислот. Основные метрологические характеристики первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–Te — относительные массовые концентрации ($c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ и $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$). Эти характеристики каждого приготовленного градуировочного раствора не зависят ни от его исходного объема, ни от степени последующего разбавления. Аналогично готовили первичные растворы проб анализируемых стекол (на 100 ± 1 мг стекла брали 1 мл смеси кислот; растворение проводили в пробирках из полипропилена емк. 50 мл).

При проведении спектральных измерений в ИСП вводили рабочие градуировочные растворы и рабочие растворы проб, приготовленные разбавлением водой соответствующих первичных растворов. С использованием градуировочных функций (1) вычисляли соотношения массовых концентраций Ga, Te и Ge ($c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ и $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$) в растворах проб. При отсутствии значимых загрязнений и потерь Ga, Ge и Te при переводе навески стекла в раствор соотношения массовых концентраций Ga, Ge и Te в растворе пробы ($c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ и $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$) тождественно равны соотношениям массовых долей этих элементов в пробе ($w_{\text{Ga}}/w_{\text{Ge}}$ и $w_{\text{Te}}/w_{\text{Ge}}$) соответственно.

Определение массовой доли I в пробе стекла Ga–Ge–Te—I (второй этап анализа). Пробы анализируемых стекол растворяли в водном растворе КОН (0.30 ± 0.05 г/мл), в состав которого был введен аммиак (0.030 ± 0.005 г/мл) в виде водного раствора. Исходя из данных [11], образование легколетучих и труднорастворимых форм йода при данных условиях растворения маловероятно. На 100 ± 1 мг стекла брали 1 мл раствора КОН. Образующийся в небольшом количестве осадок от раствора не отделяли.

Для повышения точности измерений градуировочную функцию представляли в относительных величинах (элемент сравнения — Na) в линейном виде:

$$\frac{I_1}{I_{\text{Na}}} = a_1 \frac{m_1}{V_{\text{р.кон}}} + a_0, \quad (2)$$

где I_1 и I_{Na} — интенсивности линий эмиссии атомов I и Na; m_1 — масса йода в растворе; $V_{\text{р.кон}}$ — объем раствора КОН, введенный в градуировочный раствор; a_0 и a_1 — постоянные величины. Выбор натрия в качестве элемента сравнения объясняется малой вероятностью его потерь при растворении проб стекол в растворе КОН, а также его достаточно высоким содержанием в коммерчески доступных образцах КОН (предварительно установлено, что массовая доля NaOH в образцах КОН квалификации х. ч. составляет 0.1–1 мас. %). Таким образом, введение элемента сравнения (Na) в растворы

проб автоматически обеспечивается использованием КОН для растворения проб. Использование калия в качестве элемента сравнения менее предпочтительно из-за его присутствия в первичном стандартном растворе KI и слишком высокой его концентрации в растворах проб.

Серию из пяти первичных градуировочных растворов системы I–Na готовили на основе первичного стандартного раствора KI и того же раствора КОН, который использовали для приготовления растворов анализируемых проб. Основная метрологическая характеристика первичных градуировочных растворов системы I–Na — отношение массы йода (m_1) к объему добавленного раствора КОН ($V_{\text{р.кон}}$). Эту характеристику легко рассчитать, она не зависит ни от исходного объема первичного градуировочного раствора, ни от степени его последующего разбавления. Искомое отношение m_1 в растворе пробы к $V_{\text{р.кон}}$, использованного для разложения пробы, также не зависит ни от исходного объема раствора пробы, ни от степени последующего разбавления (при условии, что йод количественно извлечен в раствор).

При проведении спектральных измерений на втором этапе анализа в ИСП вводили первичные градуировочные растворы и первичные растворы проб без разбавления. С использованием градуировочной функции (2) вычисляли соотношение $m_1/V_{\text{р.кон}}$ и далее — массу и массовую долю йода (w_1) в анализируемой пробе стекла.

Расчет массовой и мольной доли Ga, Ge, Te и I в пробе стекла. $A = c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ и $B = c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ рассчитывали с использованием градуировочных функций (1) на первом этапе анализа, m_1 рассчитывали с помощью выражения (2) на втором этапе анализа, а w_{Ga} , w_{Ge} , w_{Te} и w_1 рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} w_{\text{Ga}} &= (1 - w_1) A / w_{\text{Ge}} = (1 - w_1) / D; \\ w_{\text{Te}} &= (1 - w_1) B / D; \quad w_1 = m_1 / m_{\text{н}}, \end{aligned} \quad (3)$$

в которых $D = A + B + 1$, $m_{\text{н}}$ — масса навески стекла, использованной для приготовления раствора пробы на втором этапе анализа. С учетом атомной массы элементов рассчитывали соответствующие мольные доли.

Приготовление модельных растворов и модельных образцов стекол для проверки правильности результатов анализа. Первую группу первичных модельных растворов готовили так же, как и первичные градуировочные растворы системы Ga–Ge–Te. Йод в данные растворы не вводили. Вторую группу первичных модельных растворов готовили так же, как и первичные градуировочные растворы системы I–Na, но в каждый первичный раствор (до разбавления) вносили навеску стекла приблизительного состава $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ (не содержащего йод) массой 100 ± 1 мг и дожидались завершения растворения. Состав первичных

Таблица 1. Характеристики первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–Te

ПГР системы Ga–Ge–Te	$m_{\text{Ga}}, \text{г}$	$m_{\text{Te}}, \text{г}$	$m_{\text{Ge}}, \text{г}$	$c_{\Sigma}, \text{мг/мл}$	$c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}} (U)^*$	$c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}} (U)^*$
№ 1	0.0779	2.108	0.3157	10.0	0.2468 (0.0016)	6.677 (0.011)
№ 2	0.1175	2.0992	0.2836	10.0	0.4143 (0.0019)	7.402 (0.013)
№ 3	0.1588	2.0863	0.2453	10.0	0.6474 (0.0024)	8.505 (0.017)
№ 4	0.2014	2.0893	0.2098	10.0	0.9597 (0.0033)	9.956 (0.024)
№ 5	0.2548	2.0692	0.1758	10.0	1.4494 (0.0050)	11.770 (0.034)

* U — неопределенность ($P = 0.95$), рассчитанная с учетом метрологических характеристик весов, чистоты исходных простых веществ и реактивов, возможных потерь Ga, Ge, Te и загрязнений при приготовлении и дальнейшем хранении в течение одного года первичных градуировочных растворов.

Таблица 2. Характеристики первичных градуировочных растворов системы I–Na

ПГР системы I–Na	$V_{\text{р. KI}}, \text{мл}^*$	$V_{\text{р. КОН}}, \text{мл}^{**}$	$m_{\text{I}}/V_{\text{р. КОН}}, \text{мг/мл} (U)^{***}$
№ 1	1×0.100	5×0.200	1.269 (0.030)
№ 2	2×0.100	5×0.200	2.538 (0.049)
№ 3	3×0.100	5×0.200	3.807 (0.067)
№ 4	4×0.100	5×0.200	5.076 (0.085)
№ 5	5×0.100	5×0.200	6.35 (0.10)
№ 6	6×0.100	5×0.200	7.61 (0.12)

* $V_{\text{р. KI}}$ — объем аликвоты первичного стандартного раствора KI, состоит из n частей ($n = 1, 2, \dots, 6$) по 0.100 мл, отбираемых одним и тем же дозатором ДПОП-1-20-200; ** $V_{\text{р. КОН}}$ — объем аликвоты раствора КОН, состоит из пяти частей по 0.200 мл, дозатор тот же; *** U — неопределенность ($P = 0.95$), рассчитанная с учетом метрологических характеристик первичного стандартного раствора KI и дозатора растворов, чистоты реактивов, возможных потерь и загрязнений при приготовлении и дальнейшем хранении в течение 30 дней первичных градуировочных растворов; значение U приведено в скобках.

модельных растворов не повторял состав первичных градуировочных растворов.

Из первичных модельных растворов готовили рабочие растворы, в которых методом АЭС-ИСП измеряли соотношения $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ (в первой группе) и m_{I} (во второй группе). Измеренные значения сравнивали с рассчитанными.

Правильность определения йода в стеклах также проверяли путем реализации второго этапа анализа с полным количественным растворением проб стекол в растворе, содержащем КОН 0.30 ± 0.05 г/мл, NH_3 0.030 ± 0.005 г/мл и H_2O_2 0.10 ± 0.02 г/мл. На 100 ± 1 мг стекла брали 1 мл данного раствора. Следует отметить, что такой способ растворения занимает продолжительное время (несколько дней) даже при сильном измельчении пробы стекла и поэтому применялся только для проверки правильности определения йода в стеклах по предлагаемой основной методике, включающей щелочное разложение без применения H_2O_2 .

Модельные образцы стекол получали взаимодействием Ga, Ge, Te и GeI_4 в вакуумированных кварцевых ампулах при 800°C с последующей закаткой расплава в воду [1]. Данные образцы анализировали по предложенной методике и сравнивали результаты определений с расчетным составом. При расчете состава формально считали, что на всех стадиях синтеза модельных образцов от-

сутствуют потери вещества, которые могут привести к изменению соотношения количеств Ga, Ge, Te и I.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены характеристики приготовленных первичных градуировочных растворов (ПГР) системы Ga–Ge–Te, а в табл. 2 — системы I–Na. Состав градуировочных растворов соответствует стеклам с содержанием 5–15 ат. % Ga, 10–20 ат. % Ge, 69–75 ат. % Te, 1–6 ат. % I.

Из базы данных программного обеспечения спектрометра (iTEVA) выбрали аналитические линии (табл. 3), с одной стороны, свободные от статистически значимых спектральных наложений, а с другой, — обеспечивающие самое высокое отношение сигнал/шум. Такие линии позволяют достигать высокую прецизионность измерений в широкой области линейного динамического диапазона зависимости аналитического сигнала от концентрации при вводе в ИСП сильно разбавленных растворов. При этом сводятся до минимума эффект памяти системы ввода растворов в ИСП и влияние матричных элементов стекол и реактивов на параметры ИСП, что особенно актуально при высокоточных измерениях. Остальные условия спектральных измерений (табл. 4) выбирали с учетом результатов исследования градуировоч-

Таблица 3. Характеристики выбранных аналитических линий [14]

Элемент	$E_{\text{и}}, \text{эВ}^*$	Аналитическая линия	
		$\lambda, \text{нм}^{**}$	$E_{\text{в}}, \text{эВ}^{***}$
Ga	6.00	294.364 нм	4.31
Ge	7.88	265.118 нм	4.85
Te	9.01	214.281 нм	5.78
I	10.454	183.038 нм	6.77
Na	5.138	589.592 нм	2.1

* Энергия ионизации нейтрального атома; ** длина волны; *** энергия возбуждения.

ных функций, полученных в работах [7–10] для схожих объектов анализа.

Выбранные аналитические линии и условия спектральных измерений позволили достичь значений s_r результатов единичных измерений величин $I_{\text{Ga}}/I_{\text{Ge}}$, $I_{\text{Te}}/I_{\text{Ge}}$ на уровне 0.002–0.003, а величины $I_{\text{I}}/I_{\text{Na}}$ – на уровне 0.004–0.005. Более низкая прецизионность измерения $I_{\text{I}}/I_{\text{Na}}$ объясняется, по-видимому, существенным различием $E_{\text{и}}$ атомов I и Na, а также $E_{\text{в}}$ их аналитических линий. На рис. 1 приведены примеры построенных градуировочных графиков. Коэффициент корреляции линейной регрессии во всех случаях превышает 0.9999.

Следует отметить, что на обоих этапах анализа суммарную массовую концентрацию матричных элементов в рабочих растворах анализируемых проб (c_{Σ}) рассчитывали как отношение массы навески пробы к произведению объема первичного раствора пробы и коэффициента разбавления. Возможными частичными потерями I (при кислотном растворении проб) и Ga, Ge и Te (при щелочном растворении проб) при расчете c_{Σ} пренебрегали. Таким образом, в данной работе c_{Σ} – формально рассчитываемая величина, необходимая для однозначной характеристики состава растворов анализируемых проб и градуировочных растворов.

Стандартную неопределенность прогноза $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ и $m_{\text{I}}/V_{\text{кон}}$ (пунктирные линии на графиках на рис. 1) оценивали в соответствии с рекомендациями [13, 15]: учитывали данные регрессионного анализа, кратковременную и долгосрочную стабильность аналитического сигнала, неопределенность основных метрологических характеристик градуировочных растворов, эффект памяти системы ввода растворов в ИСП, возможное загрязнение растворов примесями определяемых элементов, возможные потери определяемых элементов при приготовлении растворов проб и градуировочных растворов, возможные вариации суммарной концентрации матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах от $0.5c_{\Sigma}$ до $1.5c_{\Sigma}$ (c_{Σ} – значение из табл. 4). Установили, что неопределенность прогноза $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ и $m_{\text{I}}/V_{\text{р. кон}}$ обусловлена в основном случайными изменениями измеряемых интенсивностей линий определяемых элементов, что согласуется с данными работ [7–10].

В табл. 5 сопоставлены результаты определения $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ и m_{I} в модельных растворах с рассчитанными значениями. За основу сопоставления взяли рекомендации [16]. Результат сопоставления считали удовлетворительным, если выполнялось неравенство:

$$|X - x| < (U^2(X) + U^2(x))^{0.5}, \quad (4)$$

где X и x – рассчитанное и найденное значения сопоставляемой характеристики, $U(X)$ и $U(x)$ – их неопределенности ($P = 0.95$) соответственно. Результат сопоставления оказался удовлетворительным во всех случаях, что подтверждает правильность измерения $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ и m_{I} в растворах проб.

В табл. 6 сопоставлены результаты определения массы йода в пробах пяти модельных образцов стекол с применением щелочного разложения по предложенной методике (Определено*) и с применением полного щелочного растворения в присутствии H_2O_2 (Определено**). Масса пробы

Таблица 4. Условия анализа

Параметр	Значение
Мощность плазмы	1.35 кВт
Длительность стабилизации спектрометра	30 мин
Обзор ИСП	Аксиальный
Время интегрирования сигнала	2-я щель – 10 с
Количество параллельных измерений	5
Время промывки	40 с
Плазмообразующий поток аргона	12 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0.5 л/мин
Давление аргона на входе в распылитель	0.2 psi
Скорость подачи раствора в пневматический распылитель	2 мл/мин
c_{Σ} на первом этапе анализа	80 мкг/мл
c_{Σ} на втором этапе анализа	2000 мкг/мл

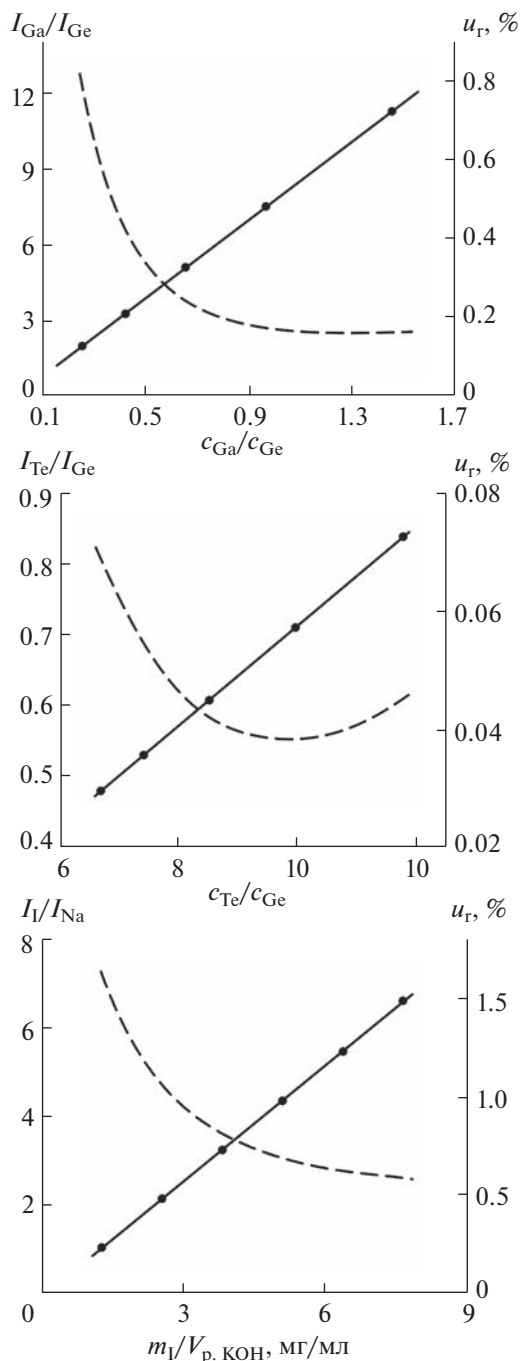


Рис. 1. Примеры градуировочных графиков (сплошные линии) и зависимость относительной стандартной неопределенности прогноза c_{Ga}/c_{Ge} , c_{Te}/c_{Ge} и $m_I/V_{p. \text{кон}}$ от результата прогноза (пунктирные линии).

каждого стекла составила 100 ± 1 мг. Как видно, эмпирические значения t -критерия Стьюдента не превышают табличное значение $t(df=8, \alpha=0.05) = 2.36$, поэтому можно считать, что количество йода в осадке, образующемся при щелочном разложении проб, статистически незначимо на фоне случайных вариаций результатов его определения в

растворе над осадком. С учетом этого результаты определения йода в стеклах по предложенной методике анализа, предусматривающей щелочное разложение проб, можно считать правильными.

Принимая во внимание результаты проведенных экспериментов по оценке правильности определения c_{Ga}/c_{Ge} , c_{Te}/c_{Ge} и m_I в растворах проб стекол, результаты расчета по формулам (3) массовой доли Ga, Ge, Te и I (w_{Ga} , w_{Ge} , w_{Te} и w_I) в самих стеклах, по нашему мнению, также можно считать правильными.

С учетом атомной массы Ga, Ge, Te и I, неопределенности прогноза c_{Ga}/c_{Ge} , c_{Te}/c_{Ge} , $m_I/V_{p. \text{кон}}$, выражений (3), а также закона трансформации неопределенности оцененная неопределенность рассчитанной мольной доли компонентов анализируемого стекла составила от 0.05 до 0.10 ат. %.

В табл. 7 сопоставлены результаты анализа пяти модельных образцов стекол с рассчитанным составом, исходя из массы исходных компонентов. Неравенство (4) не выполняется практически для всех пар сопоставляемых величин. Отличия результатов анализа от расчетных значений объясняются частичной потерей компонентов стекол на стадиях: 1) вакуумирования ампул с прогреванием шихты для удаления адсорбированных примесей; 2) заделки расплава в воду, сопровождающейся конденсацией йодида галлия(III) в свободном объеме ампулы (фазовый состав конденсата установлен методом рентгенофазового анализа). Учитывая данные факты, описанный эксперимент с модельными образцами стекол не позволил ни подтвердить, ни опровергнуть правильность результатов анализа. Результаты анализа модельных образцов стекол системы Ga–Ge–Te–I подтверждают сложность синтеза стекол данной системы с допуском отклонением матричного состава от заданных значений в границах $\pm(0.1-0.5)$ ат. % и демонстрируют необходимость контроля их матричного состава.

Следует отметить, что в данной работе не ставилась задача изучения однородности химического состава образцов стекол. Так как методом АЭС-ИСП фактически определяли состав раствора пробы, результатом анализа являлось среднее содержание матричных элементов в данной пробе. С учетом удобства использования химической посуды со стандартной емкостью 50–100 мл для приготовления первичных растворов проб на обоих этапах анализа от образцов стекол отбирали пробы массой 100 ± 1 мг, которые целиком переводили в раствор. При необходимости масса отбираемых проб может быть увеличена.

Разработана методика высокоточного определения матричных элементов стекол системы Ga–

Таблица 5. Сопоставление результатов анализа модельных растворов с рассчитанным составом

Название модельной системы	$c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$		$c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$		m_1	
	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
Раствор № 1	0.4123 (0.0018)	0.4132 (0.0017)	6.809 (0.011)	6.8128 (0.0088)	—	—
Раствор № 2	0.7370 (0.0027)	0.7356 (0.0034)	8.737 (0.019)	8.7485 (0.0074)	—	—
Раствор № 3	1.0505 (0.0040)	1.0477 (0.0036)	10.702 (0.029)	10.6843 (0.0086)	—	—
Раствор № 4	—	—	—	—	1.500 (0.013)	1.530 (0.048)
Раствор № 5	—	—	—	—	4.500 (0.022)	4.460 (0.072)
Раствор № 6	—	—	—	—	7.500 (0.030)	7.520 (0.090)

Примечание: прочерк означает, что данную величину не рассчитывали и не измеряли; в скобках указана расширенная неопределенность ($P = 0.95$) рассчитанных и измеренных значений; число параллельных определений — 5.

Таблица 6. Сопоставление результатов определения иода в образцах высокочистых стекол

№ образца	Определено*, мг		Определено**, мг		$t_{\text{ЭМП}}$
	среднее значение ($n = 5$)	s	среднее значение ($n = 5$)	s	
1	0.920	0.0022	0.926	0.0020	2.02
2	1.721	0.0060	1.710	0.0056	1.34
3	4.326	0.0068	4.322	0.0077	0.39
4	5.240	0.0090	5.215	0.0089	1.98
5	5.762	0.0085	5.772	0.0090	0.81

Ge—Te—I, содержащих 5—15 ат. % Ga, 10—20 ат. % Ge, 69—75 ат. % Te и 1—6 ат. % I, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.05—0.1 ат. % при $P = 0.95$. Методика включает два независимых этапа: определение отношения массовых долей Ga и Te к массовой доле Ge (этап 1) и определение массовой доли I (этап 2). На основе полученных вели-

чин рассчитывают массовую и мольную доли каждого матричного элемента пробы. Пробоподготовка включает кислотное растворение (обеспечивает количественный перевод Ga, Ge и Te в раствор) и щелочное разложение (обеспечивает количественный перевод I в раствор) проб и в целом длится не более 1 ч.

Для достижения высокой точности результатов определения матричных элементов на основе

Таблица 7. Сопоставление результатов анализа модельных образцов стекол с рассчитанным составом

№ образца	x_{Ga} , ат. %		x_{Ge} , ат. %		x_{Te} , ат. %		x_{I} , ат. %	
	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
1	10.00	9.76	14.99	15.08	74.01	74.34	1.00	0.82
2	То же	9.97	То же	15.00	73.01	73.49	2.00	1.54
3	»	9.61	»	15.46	71.01	71.06	4.00	3.87
4	»	9.27	»	15.23	70.01	70.80	5.00	4.70
5	»	9.13	»	15.32	69.01	70.38	6.00	5.17

Примечание: неопределенность рассчитанных и найденных значений не превышает 0.10 ат. % ($P = 0.95$).

галлия, германия и теллура в виде простых веществ и первичного стандартного раствора йодида калия создан набор первичных градуировочных растворов с необходимыми метрологическими характеристиками и подобраны условия спектральных измерений.

Правильность результатов анализа подтверждена сопоставлением результатов анализа модельных растворов и модельных образцов стекол с рассчитанным составом. Достигнутый уровень точности результатов анализа достаточен для контроля химического состава стекол системы Ga–Ge–Te–I, используемых для изготовления современных высококачественных оптических изделий, в том числе оптических волокон.

Предлагаемая методика дополняет известный комплекс методик высокоточного определения матричных элементов халькогенидных стекол и демонстрирует универсальность метода АЭС-ИСП при исследовании химического состава халькогенидных стекол.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10104).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Velmutzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Zernova N.S., Churbanov M.F.* Preparation and investigation of the properties of $\text{Ge}_{25-x}\text{Ga}_x\text{Te}_{75-y}\text{I}_y$ glass system ($x = 5, 10, 15, y = 0-6$) // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 503–504. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.10.008>
2. *Velmutzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Shiryayev V.S., Churbanov M.F.* Effect of iodine on the properties of $[\text{GeS}_{1.5}]_{100-x}\text{I}_x$ ($x = 0-10$) glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.06.030>
3. *Seddon A.B., Hemingway M.A.* Thermal properties of chalcogenide-halide glasses in the system: Ge–S–I // *J. Thermal Anal.* 1991. V. 37. P. 2189. <https://doi.org/10.1007/BF01905586>
4. *Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И.* Определение макросостава стекол систем As–S, As–Se, As–S–Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Неорг. материалы*. 2009. Т. 45. № 12. С. 1506. (*Kurganova A.E., Snopatin G.E., Suchkov A.I.* X-ray fluorescence determination of the macroscopic composition of As–S, As–Se, and As–S–Se glasses // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 12. P. 1408.) <https://doi.org/10.1134/S002016850912019X>
5. *Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Бобокхужаев К.У.* Рентгенофлуоресцентный анализ стекол системы Ge–As–Se с возбуждением флуоресценции рентгеновским излучением и электронным пучком // *Неорг. материалы*. 2015. Т. 51. № 9. С. 1019. (*Bordovsky G.A., Marchenko A.V., Seregin P.P., Bobokhuzhaev K.U.* X-ray fluorescence analysis of Ge–As–Se glasses using X-ray and electron-beam excitation // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 9. P. 939. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080063> <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080060>)
6. *Skripachev I.V., El-Amraoui M., Messaddeq Y.* Study of the glass transition temperature of As–S glasses for the fabrication of chalcogenide optical fibers // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2013. V. 4 № 3. P. 256. <https://doi.org/10.7868/S004445021804002310.1111/ijag.12020>
7. *Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.* Возможности определения матричных элементов высокочистых стекол систем As–Se и As–S методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 4. С. 253. (*Evdokimov I.I., Pimenov V.G., Fadeeva D.A.* Possibilities of the determination of matrix elements of high-purity glasses of As–Se and As–S systems by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. P. 334. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020041> <https://doi.org/10.7868/S0044450218040023>)
8. *Velmutzhov A.P., Evdokimov I.I., Sukhanov M.V., Fadeeva D.A., Zernova N.S., Kurganova A.E.* Distribution of elements in Ge–Se bulk glasses and optical fibers detected by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 142. P. 109461. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109461>
9. *Фадеева Д.А., Евдокимов И.И., Пименов В.Г.* Определение матричного состава халькогенидных стекол системы Ge–Se–Te методом АЭС-ИСП // *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24. № 4. С. 277. <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.4.002>
10. *Евдокимов И.И., Фадеева Д.А., Курганова А.Е., Ширяев В.С., Пименов В.Г., Караксина Э.В.* Определение матричных элементов и празеодима в стеклах системы Ga–Ge–As–Se методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 606. (*Evdokimov I.I., Fadeeva D.A., Kurganova A.E., Shiryayev V.S., Pimenov V.G., Karakina E.V.* Determination of matrix elements and praseodymium in Ga–Ge–As–Se glasses by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 7. P. 869. <https://doi.org/10.1134/S1061934820070060> <https://doi.org/10.31857/S0044450220070063>)
11. *Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С.* Химия и технология брома, йода и их соединений: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1995. 432 с.
12. *Coplen T., Meyers F., Holden N.* Clarifying atomic weights: A 2016 four-figure table of standard and conventional atomic weights // *J. Chem. Educ.* 2017. V. 94. № 3. P. 311. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00510>
13. ГОСТ 34100.3-2017 / ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2017. 112 с.
14. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 788 с.
15. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Изд-во МИТХТ, 1994. 268 с.
16. ГОСТ Р 50.4.006-2002. Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательных лабораторий. Методика и порядок проведения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 19 с.

УДК 539.18:543.42:54.062

СРАВНЕНИЕ МЕТОДА “ПИК/ФОН” И ЭМПИРИЧЕСКОЙ КОРРЕКТИРОВКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Д. Э. Пухов*

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской академии наук
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: puhov2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 21.12.2022 г.

Рассмотрены в сравнении несколько алгоритмов корректировки результатов электронно-зондового количественного элементного анализа образцов с неровной поверхностью и порошковых материалов. Эффективность методов оценивали по отклонениям скорректированных массовых долей элементов от результатов, получаемых на образцах сравнения, в качестве которых применяли полированные пластинки анализируемого материала. При использовании наиболее часто употребляемого метода “пик/фон” интенсивность непрерывного рентгеновского излучения рассчитывали несколькими способами. Первый способ предполагает аналитический расчет функции генерации тормозного излучения и коррекцию ширины и формы спектра тормозного излучения под диагностическими линиями элементов на основе экспериментальных спектров. Второй, более экспрессивный способ базируется на непосредственном моделировании непрерывного фона излучения методами Монте-Карло в программной среде NIST DTSA-II. Второй способ расчета фона непрерывного излучения позволяет добиться меньших отклонений результатов количественного анализа от результатов, полученных на образцах сравнения. Также протестирован эмпирический метод корректировки. Он основан на экспериментально выявленных закономерностях в энергодисперсионных спектрах порошковых образцов. При анализе экспериментальных данных установлена зависимость, связывающая параметры характеристических фотонов с величиной ускоряющего напряжения, необходимого для получения корректного соотношения массовых концентраций элементов при анализе порошкообразных материалов. Предлагаемый эмпирический метод корректировки результатов анализа порошковых образцов по совокупности проведенных анализов является более эффективным.

Ключевые слова: энергодисперсионный спектр, элементный анализ, анализ порошковых образцов, интенсивности диагностических линий, непрерывное тормозное излучение, ускоряющее напряжение, энергия характеристических фотонов, ослабление рентгеновского излучения, расчет массовых долей, корректировка результатов анализа.

DOI: 10.31857/S0044450223050110, EDN: MIRCWN

Методы расчета элементного состава при электронно-зондовом рентгеновском энергодисперсионном анализе достаточно подробно разработаны для плоских объемных образцов. При этом одним из главных требований к анализируемым объектам является высокая степень ровности поверхности, достигаемая разными способами полировки в ходе пробоподготовки. В некоторых случаях образцы должны анализироваться без предварительной обработки поверхности материала. Это необходимо для сохранения поверхности в исходном состоянии, например, при исследовании объектов культурного наследия или в

том случае, когда областью интереса является тонкая приповерхностная зона, как при исследовании результатов поверхностных процессов. Возможность получения гладкого образца отсутствует при анализе порошковых непластичных материалов. Часто используемый при электронно-зондовом и рентгенофлуоресцентном анализе метод прессовки порошков с компаундами легкого состава не является выходом из положения, поскольку не достигается выравнивание поверхностей всех частиц порошка в одной плоскости.

Трудности количественного анализа образцов с шероховатой поверхностью обсуждаются уже

около 50 лет [1]. В зависимости от энергии электронов зонда и положения точки зондирования на негоризонтальной поверхности частицы могут наблюдаться существенные искажения отношения интенсивностей характеристических линий, приводящие к некорректному расчету элементного состава. Выделяют следующие основные причины возникновения таких искажений.

Массовый эффект или эффект уменьшения области генерации рентгеновских фотонов, связанный с увеличением доли отраженных электронов при падении на неровности или грани отдельных частиц, ориентация которых по отношению к электронному зонду отличается от нормальной [2–4]. Увеличение доли отраженных электронов влияет одинаковым образом на интенсивности всех диагностических линий и не должно оказывать заметного влияния на результат количественного анализа, если в алгоритм расчета включено нормирование весовых долей на сто процентов. Массовый эффект наблюдается и для индивидуальных микрочастиц, в том числе частиц в составе гомогенного порошкового материала, если объем частиц меньше области генерации рентгеновского излучения. В таком случае область генерации имеет обрыв, а измеряемая интенсивность характеристической линии занижена по сравнению с интенсивностью, измеренной при тех же условиях на массивном полированном образце. Данное проявление массового эффекта способно существенно осложнять расчет весовых долей, поскольку в области обрыва может оказаться большая или меньшая часть зоны генерации характеристического излучения в зависимости от используемого перенапряжения. Область генерации вторичного флуоресцентного рентгеновского излучения распространяется глубже по сравнению с первичным характеристическим, поэтому массовый эффект может наблюдаться и для относительно крупных частиц с размерами от единиц до десятков микрометров. Вследствие этого возникает необходимость дополнительной корректировки, особенно в случае высокого выхода флуоресцентного излучения, когда в энергодисперсионном спектре присутствуют близкие по энергии диагностические линии [2, 5].

Эффект поглощения состоит в том, что в зависимости от положения точки анализа на неровной поверхности по отношению к детектору пробег фотона в материале может уменьшаться или увеличиваться. Соответственно отношение регистрируемых интенсивностей низкоэнергетических линий к интенсивностям линий с высокой энергией может быть больше или меньше отношения, наблюдаемого для образца с гладкой поверхностью вследствие сильно различающихся коэффициентов поглощения [2, 6–8]. Особенно сильно эффект поглощения влияет на характер энергодисперсионного спектра при анализе в

точке. В зависимости от ориентации точки анализа относительно направления на детектор отклонения результатов вычисления массового содержания элементов могут составлять от нескольких десятков до сотни процентов [2, 9]. При сканировании электронным зондом вдоль линии или растром геометрические эффекты вследствие усреднения ориентации локальных участков поверхности сказываются в меньшей степени.

Можно выделить несколько групп способов корректировки результатов электронно-зондового энергодисперсионного анализа образцов в виде отдельных частиц, порошковых материалов и объектов с шероховатой поверхностью. Одним из подходов для учета массового эффекта и эффекта поглощения является теоретическое моделирование, учитывающее ограничения поверхностью частицы зоны генерации и поглощения рентгеновских фотонов. Подобные исследования ведутся с 70-х годов прошлого века [1, 10–13]. Теоретическая корректировка особенностей геометрии образца является трудоемкой и дает хорошие результаты с относительной погрешностью порядка 1–3% лишь при исследовании состава одиночных частиц строго определенных формы и размеров в матрице известного состава [14].

В качестве другого пути предлагается корректировка экспериментальных спектров на основании постоянно пополняющихся баз экспериментальных данных и данных о моделировании генерации и поглощения рентгеновских фотонов для частиц разного состава и морфологии [15]. Относительно практического применения для анализа такой подход предполагает, что среди моделированных и/или экспериментальных данных должны обнаруживаться энергодисперсионные спектры материалов, которые при огромном разнообразии возможных форм и размеров частиц близко совпадают по геометрии с исследуемым образцом.

Наиболее часто используемым способом достижения удовлетворительных результатов элементного анализа в случае неровных поверхностей и индивидуальных частиц является использование метода “пик/фон”. В основе лежит наблюдение о том, что отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучений с одинаковой энергией мало зависит от формы и размеров образца. Метод заключается во введении поправки в интенсивность характеристической линии элемента в составе исследуемого неровного образца в виде коэффициента, являющегося отношением интенсивности тормозного фона для массивного полированного образца и исследуемого материала [2]. Интенсивность тормозного излучения от полированного образца измеряется на стандартах, близких по составу к исследуемому веществу. В другом случае она может

быть получена моделированием на основе закономерностей возникновения непрерывного рентгеновского излучения [3, 16–19]. Однако отмечается, что в случае малых частиц, для которых сильно выражен массовый эффект, наблюдается анизотропия генерации характеристического и непрерывного рентгеновского излучения [7, 16]. Отношение “пик/фон” может изменяться в зависимости от размера частиц, величины перенапряжения. Это требует внесения дополнительных изменений в экспериментально определяемую интенсивность фона с учетом размеров и геометрии частиц. Недостатком метода является также сложность аппроксимации тормозного фона и большой вклад тормозного излучения в суммарную интенсивность диагностической линии вблизи краев поглощения электронных L-уровней атомов [20].

Кроме того, во всех случаях анализа частиц или массивных образцов с шероховатой поверхностью вследствие относительно низкой детектируемой интенсивности непрерывного фонового излучения неизбежно возникает существенная погрешность при определении отношения “пик/фон”. Это влечет за собой необходимость значительного увеличения времени набора энергодисперсионного спектра. В целом же данный подход достаточно эффективен, особенно когда речь идет об анализе нестандартным способом, когда нет возможности проводить корректировку результатов, не опираясь на эмпирические данные [21]. Метод “пик/фон” позволяет уменьшить относительную погрешность расчета концентрации элементов в пределах от нескольких до десяти процентов в зависимости от содержания элементов в материале.

В данном исследовании оценивается эффективность корректировки результатов количественного энергодисперсионного анализа порошковых образцов двумя способами. Сравниваются результаты применения метода “пик/фон” и способа, основанного на эмпирическом подборе ускоряющих напряжений, использование которых для анализа приводит к корректному соотношению расчетных весовых долей элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Энергодисперсионные спектры получали на двулучевой СЭМ-ФИП-системе Quanta 3D 200i (FEI, Нидерланды) с приставкой элементного анализа EDAX Apollo X (Ametek Inc., США). Диапазон ускоряющих напряжений 3–30 кВ, рабочий отрезок 15 мм, угол сбора рентгеновских фотонов относительно направления движения электронов зонда 50.5°. Для полупроводниковых образцов использовали режим высокого вакуума, для диэлектрических — низкого вакуума с заполнением рабочей камеры парами воды под давле-

нием 70–80 Па. Сила тока зонда от 0.5 до 2 нА для полупроводниковых материалов, от 0.3 до 0.7 нА для диэлектрических. Время набора энергодисперсионного спектра выбрано так, чтобы относительная погрешность измерения количества фотонов тормозного фона под диагностической линией не превышала 1.5% и составляло от 200 до 1100 с в зависимости от силы тока зонда и энергии линии. Спектры обработаны в программной среде EDAX Genesis (Ametek Inc., США). Для вычисления массовых долей элементов использовали метод ZAF-коррекции. Количественный анализ в случае наличия низкоэнергетических диагностических линий (менее 1 кэВ) проводили с использованием эталонных образцов в виде соединений.

Объекты анализа. В качестве анализируемых материалов выбрали образцы, содержащие менее одного массового процента примесных элементов. Использовали полупроводниковые материалы: карбид кремния (SiC), касситерит (SnO₂), стибнит (Sb₂S₃), пирит (FeS₂), куприт (Cu₂O), цинкит (ZnO), халькопирит (CuFeS₂), арсенипирит (FeAsS), халькоцит (Cu₂S), теннантит (Cu₁₂As₄S₁₃), дискразит (Ag₃Sb), Zn-замещенный минерал изоморфного ряда тетраэдрит-теннантит (Cu_(3-x)Zn_xSbS_(3-y)As_y), аурипигмент (As₂S₃). Диэлектрические минералы: кварц (SiO₂), корунд (Al₂O₃), кианит (Al₂O(SiO₄)), флюорит (CaF₂), кальцит (CaCO₃), целестин (SrSO₄), виллемит (Zn₂SiO₄), микроклин (KAlSi₃O₈), сколецит (CaAl₂Si₃O₁₀·3H₂O), энстатит (Mg_{1.92}Fe_{0.08}(Si₂O₆)), спессартин (Ca_{0.17}Mg_{0.70}Mn_{2.31}Al₂(SiO₄)₃), гемиморфит (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), нитрид бора (BN), петалит (LiAlSi₄O₁₀), данбурит (Ca(B₂Si₂O₈)), топаз (Al(SiO₄)(F,OH)₂), поллуцит (Cs_(1-x)Na_x(AlSi₂O₆)·nH₂O), циркон (ZrSiO₄), фторгидроксилпатит (Ca₅(PO₄)₃(F,OH)), магнезит (MgCO₃), глицин (C₂H₅NO₂). В качестве контрольных значений использовали результаты определения содержания элементов, полученные на образцах сравнения, представляющих собой полированные поверхности материала. Перевод в порошкообразное состояние проводили дроблением и растиранием в агатовой ступке, для минералов с высокой твердостью применяли шлифовальную резку инструментами с алмазными абразивами. Поверхности порошков в кювете выравнивали полированной пластиной из поликристаллического корунда. Визуально контролировали горизонтальность поверхности при размещении в камере микроскопа и отсутствие неровностей более 300 мкм в зоне сканирования.

Корректировка методом “пик/фон”. Корректировке подвергали отношение интенсивностей диагностических линий, определяемых из энергодисперсионного спектра порошкового образца. Базовое соотношение метода $P_b/B_b = P_s/B_s$

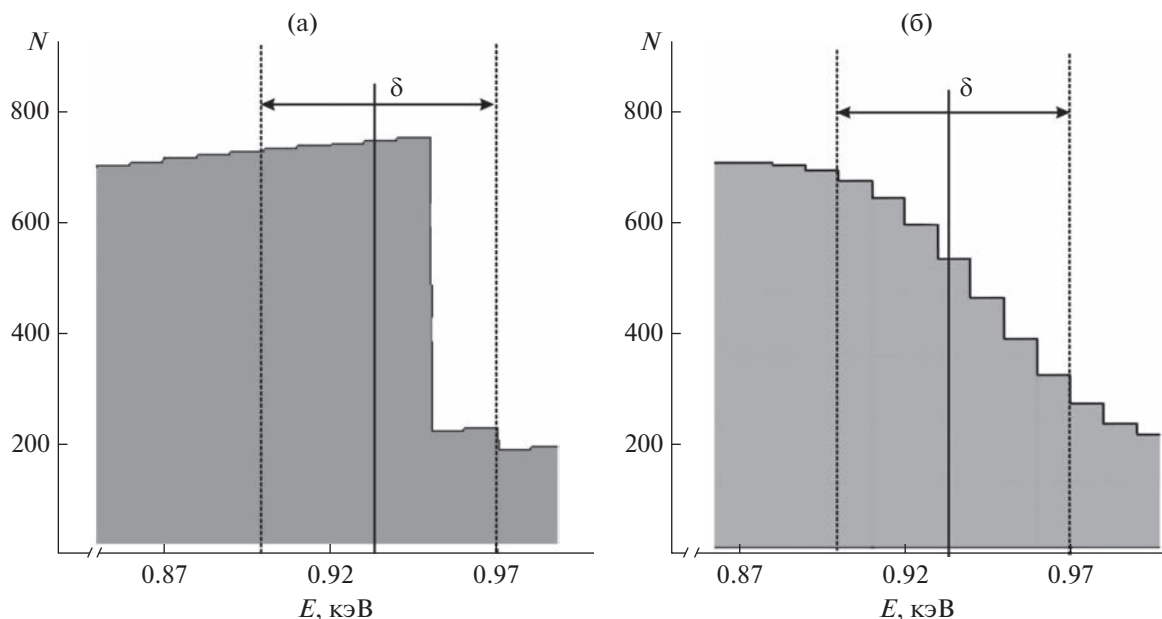


Рис. 1. Форма непрерывного излучения в пределах полуширины δ диагностической линии $\text{Cu}(L_3-M_{5,4})$, определяемая из экспериментального спектра (а) и в результате моделирования в программной среде NIST DTSA-II (б).

[3, 16, 17] для попарно скорректированных характеристических интенсивностей записывается следующим образом:

$$K_{\text{corr}} = \frac{P_{b,1}}{P_{b,2}} = \frac{P_{s,1}}{P_{s,2}} \frac{B_{s,2}}{B_{s,1}} \frac{B_{b,1}}{B_{b,2}}. \quad (1)$$

Отношение интенсивностей характеристических линий $P_{b,1}/P_{b,2}$ должно быть справедливо для массивного полированного образца и является скорректированным отношением $P_{s,1}/P_{s,2}$, наблюдаемым для порошка; $B_{s,2}/B_{s,1}$ — отношение интенсивностей тормозного фона под соответствующими диагностическими линиями в спектре порошка; $B_{b,1}/B_{b,2}$ вычисляется отдельно для тормозного фона массивного полированного материала. Величину $B_{b,1}/B_{b,2}$ вычисляли двумя способами.

Расчет с использованием аналитической функции генерации тормозного излучения. Для вычисления отношения отношения $B_{b,1}/B_{b,2}$ использовали выражение:

$$\frac{B_{b,1}}{B_{b,2}} = \frac{\sigma_1 \delta_1 b_1(\tilde{Z}, E_0, E_1) a_1}{\sigma_2 \delta_2 b_2(\tilde{Z}, E_0, E_2) a_2}, \quad (2)$$

где σ — эффективность детектора, δ — полуширина спектральной линии, $b(\tilde{Z}, E_0, E)$ — функция генерации тормозного излучения, a — доля эмитированных фотонов.

Коэффициенты σ учитывают различия в чувствительности детектора для фотонов

разных энергий. В качестве σ_1, σ_2 использовали SEC-факторы (Standardless Element Coefficient Factors) — поправки на эффективность детектирования фотонов с энергией $E < 1$ кэВ. Для энергий более 1 кэВ коэффициент σ равен единице.

Полуширину аналитической линии δ определяли по экспериментальному спектру порошкового образца как участок, для которого в программной среде EDAX Genesis определяются интенсивности фона и характеристического пика (рис. 1).

Функцию генерации $b(\tilde{Z}, E_0, E)$ тормозного излучения в формуле (2) для энергии зондирующих электронов E_0 под характеристическим спектральным пиком с энергией E для материала со средним атомным числом $\tilde{Z}$, состоящего из n элементов, определяли как

$$b(\tilde{Z}, E_0, E) = \frac{\sum_{i=1}^n b_i Z_i W_i A_i^{-1}}{\sum_{i=1}^n Z_i W_i A_i^{-1}}, \quad (3)$$

где Z_i и A_i — порядковый номер элемента и его атомная масса, W_i — массовая доля атомов. В свою очередь, вклад $b_i = (Z_i, E_0, E)$ каждого сорта атомов вычисляли в соответствии с аналитическим выражением

$$b_i(Z_i, E_0, E) = \sqrt{Z_i} \frac{E_0 - E}{E} \times \left(-73.9 - 1.24E + 36.5 \ln Z_i + \frac{1480E_0^{0.1293}}{Z_i} \right) \times \left(1 + \frac{10^{-3}Z_i}{E} (-6.62 + 0.291E_0) \right). \quad (4)$$

Формула (4) дает хорошее соответствие экспериментальным данным при моделировании фона тормозного излучения во всем диапазоне энергий фотонов, представляющем интерес для электронно-зондового анализа, включая области низких энергий вплоть до 0.25 кэВ [18, 19].

В качестве массовых долей элементов W_i в формуле (3) использовали принятые как первое приближение величины, полученные при непосредственном анализе порошкового материала. Таким образом, метод допускает итерационное приближение путем уточнения функции генерации $b(\tilde{Z}, E_0, E)$ и доли эмитированных фотонов a , значения которых зависят от состава образца.

Коэффициенты a в формуле (2) соответствуют доле эмитированного рентгеновского излучения после поглощения в объеме образца. Как показано в ряде работ [22–24], процессы поглощения тормозного и характеристического излучений практически неразличимы. Коэффициенты a_1, a_2 определяли для энергий соответствующих аналитических линий при помощи программы-симулятора CASINO v.2.48, использующей методы Монте Карло [25–28]]. В пределах полуширины δ спектральной линии коэффициент поглощения и доля эмитированных фотонов a могут претерпевать перепады. Это отчетливо наблюдается, когда в пределы δ попадает край поглощения. Величину a , определенную для центральной энергии пика, корректировали в соответствии с формой тормозного фона в экспериментальном спектре (рис. 1а). Таким образом, входящие в формулу (2) коэффициенты a являются средневзвешенными для интервала δ величинами.

В результате вычислений в соответствии с формулой (1) вносили корректировки в интенсивности диагностических линий экспериментального спектра порошкового материала. С учетом новых значений интенсивностей определяли скорректированные весовые доли элементов $W_{i, \text{corr}, 1}$.

Моделирование в программной среде NIST DTSA-II. Входящие в формулу (1) величины $B_{b, 1}$ и $B_{b, 2}$ могут быть получены непосредственным моделированием методами Монте Карло. Использовали симулятор NIST DTSA-II Microscopium. Настройки программной среды позволяют учесть тип детектора, включая неравномерности спектральной чувствительности, особенности геометрии измерительной схемы, и задать состав материала. Описание симуля-

тора и результаты использования для интерпретации спектров, количественных расчетов элементного состава, в том числе для следовых количеств атомов и образцов в виде частиц, приведены в работах [9, 15, 29–31]. Отношение $B_{b, 1}/B_{b, 2}$ для тормозного фона массивного полированного материала вычисляли в соответствии с выражением:

$$\frac{B_{b, 1}}{B_{b, 2}} = \frac{\sigma_1 N_1}{\sigma_2 N_2}, \quad (5)$$

где N — площади под смоделированной кривой тормозного излучения (рис. 1б), σ — поправки на эффективность детектора. Для моделирования состава образца использовали данные по весовым долям элементов из анализа порошкового материала. В данном случае также предполагается возможность итерационного уточнения отношения $B_{b, 1}/B_{b, 2}$.

С использованием результатов симулирования непрерывного излучения в программе NIST DTSA-II вычисляли скорректированные массовые содержания элементов $W_{i, \text{corr}, 2}$.

Корректировка по эмпирическим данным. В искажении результатов количественного анализа порошковых образцов имеются общие тенденции. Как правило, при низких ускоряющих напряжениях занижена относительная массовая доля Wt или более легкого элемента, или элемента, для которого анализ проводится по линии с меньшей энергией. При увеличении энергии зондирующих электронов ситуация меняется, и во многих случаях при определенном ее значении отношения расчетных долей для пары элементов совпадают с таковыми для массивного полированного образца. Пример представлен на рис. 2 для халькогита (Cu_2S), где по вертикальной оси отложено отношение весовых долей $(Wt_1/Wt_2)_s$ для порошка, нормированное на $(Wt_1/Wt_2)_b$, полученное для контрольного полированного образца того же состава

$$Q = \frac{(Wt_1/Wt_2)_s}{(Wt_1/Wt_2)_b}. \quad (6)$$

При некотором значении ускоряющего напряжения выполняется равенство $Q = 1$, т.е. результаты анализа порошкового и контрольного полированного образцов совпадают. В приведенном примере корректный результат анализа Cu_2S в виде порошка непосредственно возможен по линиям $\text{Cu}(L_3-M_{5,4})$ и $\text{S}(K-L_3)$ при ускоряющем напряжении $E_{0, \text{corr}} \approx 19.5$ кВ. Во всей области ускоряющих напряжений вплоть до 30 кВ использование для анализа линии $\text{Cu}(K-L_{2,3})$ будет приводить к заниженному содержанию серы.

Описанная выше тенденция более или менее выражена при совместном соблюдении следующих условий:

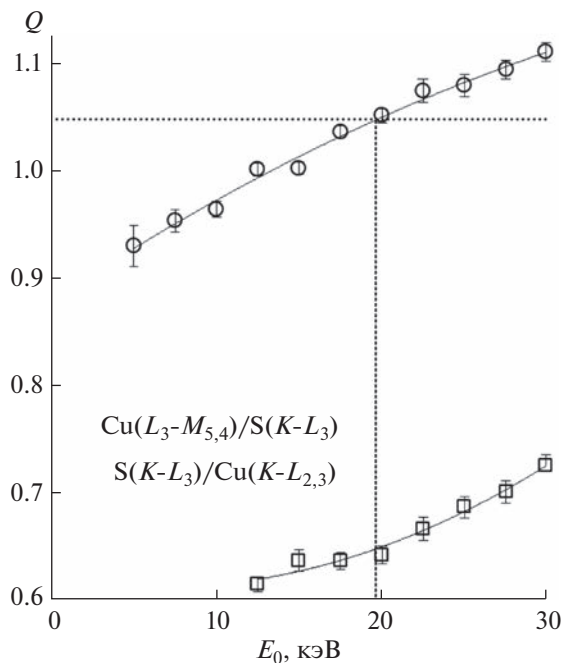


Рис. 2. Нормированное отношение Q весовых долей Cu_2S , полученное для двух комбинаций диагностических линий, при разных величинах энергий электронов зонда E_0 .

$$E_1 < E_2, (\mu/\rho)_1 > (\mu/\rho)_2, \quad (7)$$

где E_1 и $(\mu/\rho)_1$ — энергия и массовый коэффициент поглощения в образце характеристических

фотонов линии с меньшей энергией, E_2 и $(\mu/\rho)_2$ — с большей энергией соответственно.

Условие (7) не выполняется, если фотоны с большей энергией $E_2 > E_1$ испытывают сильное поглощение вследствие близости энергии к краю поглощения какого-либо элемента. Так, в кальците (CaCO_3) характеристические фотоны линии кислорода $\text{O}(K-L_3)$ вследствие близости к краю поглощения кальция имеют большой коэффициент поглощения по сравнению с фотонами линии углерода $\text{C}(K-L_3)$. Зависимость параметра Q (формула (6)) от энергии электронного зонда для кальцита и магнезита (MgCO_3) представлена на рис. 3. Скорректированное соотношение весовых долей элементов в порошке CaCO_3 можно получить только по двум парам линий $\text{C}(K-L_3)/\text{Ca}(K-L_{2,3})$ и $\text{O}(K-L_3)/\text{Ca}(K-L_{2,3})$ при ускоряющем напряжении, соответствующем условию $Q = 1$. Для анализа MgCO_3 доступны три независимые попарные комбинации линий.

В целом для многоэлементного образца, включающего n элементов, достаточной для анализа является $n - 1$ независимая комбинация диагностических линий. Для выбранных комбинаций линий и при соответствующих значениях $E_{0, \text{corr}}$ необходимо получить энергодисперсионный спектр и рассчитать по нему скорректированное соотношение весовых долей двух элементов. Для разных пар линий величины $E_{0, \text{corr}}$ различны.

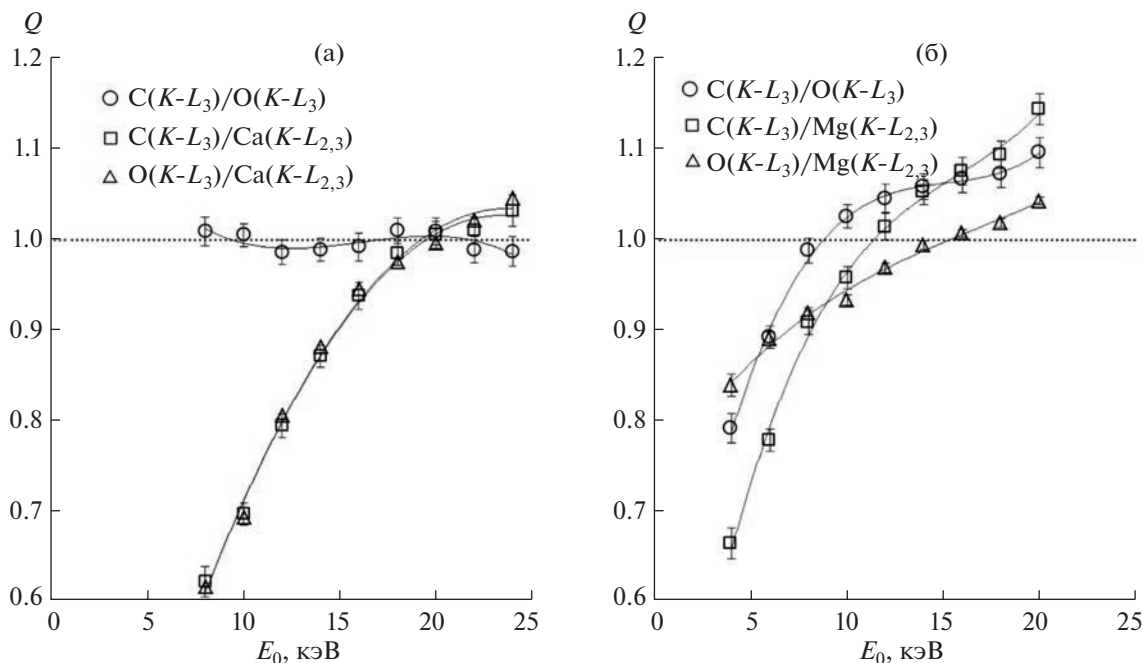


Рис. 3. Нормированное отношение Q весовых долей элементов кальцита (а) и магнезита (б), определенное при различных энергиях электронов зонда.

Полностью состав материала можно рассчитать при решении системы уравнений:

$$\begin{cases} (Wt_1/Wt_2)_{corr} = Z_{1,2} \\ \dots \\ (Wt_{n-1}/Wt_n)_{corr} = Z_{n-1,n}, \\ \sum_{i=1}^n Wt_{i,corr} = 1 \end{cases} \quad (8)$$

где значения $Z_{1,2} \dots Z_{n-1,n}$ — скорректированные отношения весовых долей пар элементов.

По совокупности проведенных измерений для 97 пар элементов в составе порошковых образцов определили энергии $E_{0,corr}$ зондирующих электронов, при которых рассчитываемые массовые доли элементов Wt_1 и Wt_2 находятся в таком же соотношении, что и для полированных образцов того же состава. Учитывали только комбинации элементов, для которых возможно достоверно установить величину $E_{0,corr}$ и выполняется условие (7). Подобрана функция $f(\mu/\rho, E)$ параметров характеристических фотонов, имеющая экспериментально установленную связь с энергией $E_{0,corr}$. Функция имеет следующий вид:

$$f\left(\frac{\mu}{\rho}, E\right) = \left[\ln \left(\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right) \right]^{1.5} \sqrt{\frac{(E_2/E_1)^{0.5}}{E_2/E_1}}, \quad (9)$$

где E_1 и E_2 — энергии (кэВ), $(\mu/\rho)_1$ и $(\mu/\rho)_2$ — массовые коэффициенты ослабления ($\text{см}^2/\text{г}$) характеристических фотонов в каждой из пар диагностических линий. Связь $f(\mu/\rho, E)$ и $E_{0,corr}$ показана на рис. 4. Для вычисления массовых коэффициентов ослабления использовали данные об элементном составе, полученные при анализе порошковых образцов без корректировки. Таким образом, принципиально возможно итерационное уточнение значения функции $f(\mu/\rho, E)$ и соответствующей величины $E_{0,corr}$.

Представленная зависимость является градуировочным графиком для определения значений ускоряющего напряжения, при которых для порошковых образцов попарные отношения массовых долей элементов оказываются верными. Стандартное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой составляет 1.2 кэВ. Описываемый метод предварительно испытан для ряда образцов в виде порошков [32].

Массовые доли, скорректированные по эмпирическим данным, в дальнейшем обозначены $Wt_{corr,3}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены результаты применения описанных выше методов корректировки количественного анализа на примере халькоцита. В приведенном примере эффективность корректи-

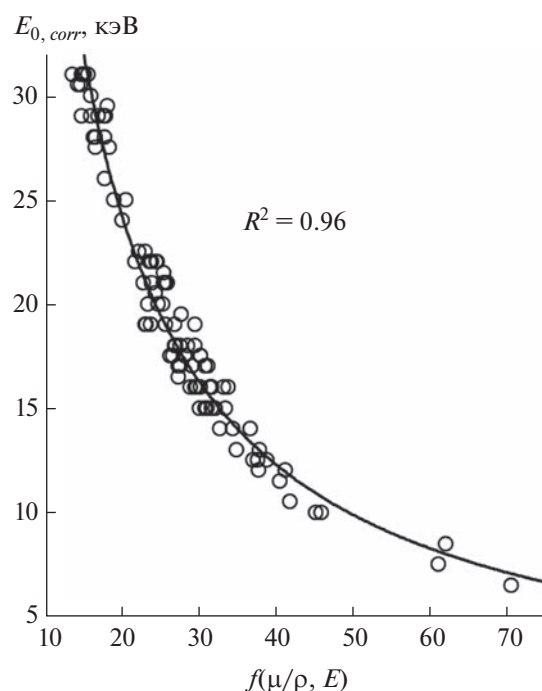


Рис. 4. Эмпирическая зависимость энергии электронов зонда $E_{0,corr}$ и функции параметров характеристических фотонов $f(\mu/\rho, E)$.

ровки методом “пик/фон” при расчете по линиям $\text{Cu}(L_3-M_{5,4})/\text{S}(K-L_3)$ неоднозначна. Может иметь место зависимость конечного результата от используемых для расчетов отношения $B_{b,1}/B_{b,2}$ опорных значений Wt_s концентраций элементов, определяемых при анализе порошкового материала. Кроме того, величинам $Wt_{corr,1}$ и $Wt_{corr,2}$ свойственен относительно широкий доверительный интервал вследствие высокого статистического разброса при измерении интенсивностей тормозного фона под диагностическими линиями. При анализе по линиям $\text{S}(K-L_3)$ и $\text{Cu}(K-L_{2,3})$ применение эмпирической корректировки невозможно, поскольку значение $f(\mu/\rho, E) = 11.2$ находится вне градуировочной области (рис. 4). Метод “пик/фон” при этом относительно эффективен, позволяет уменьшить абсолютные расхождения весовых долей с контрольными значениями от 5–7 до 0.2–1.4% для разных ускоряющих напряжений и методов вычисления интенсивностей тормозного фона.

Дополнительная корректировка результатов методом “пик/фон” на основании уточненных значений весовых долей приводит к статистически значимым изменениям, если скорректированные в результате первой итерации значения существенно отличаются от начальных Wt_s , определенных для порошкового образца. Пример представлен в табл. 1 для последовательно скорректированных методом “пик/фон” значений весовых долей серы в халькоците при анализе по

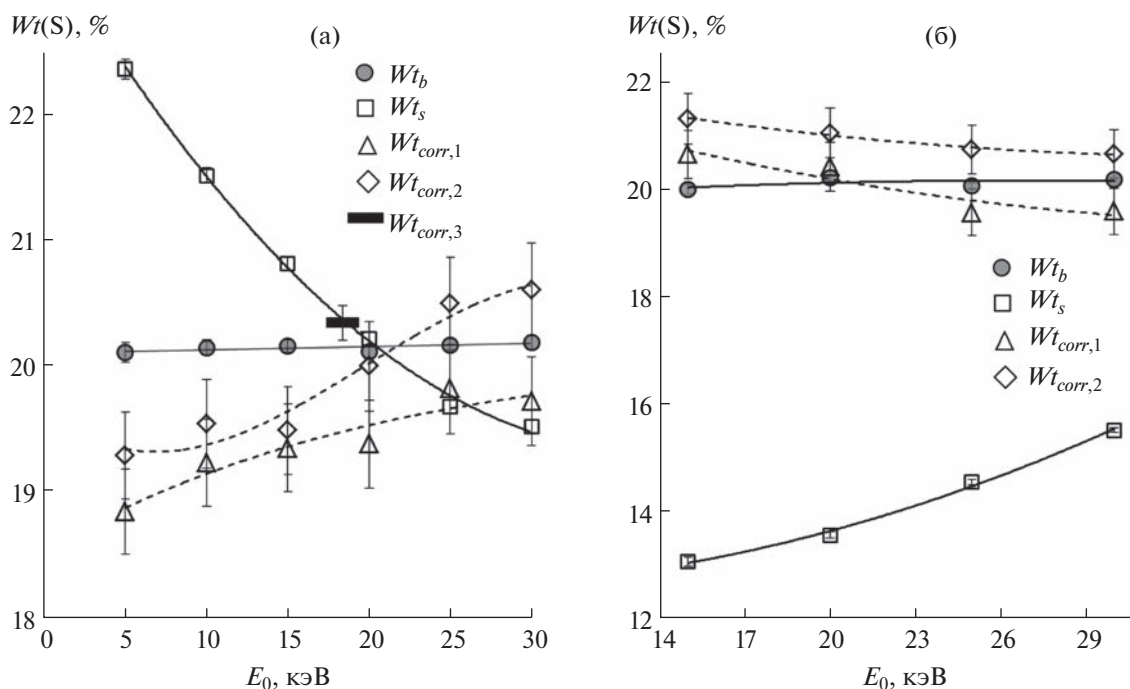


Рис. 5. Весовая доля серы в порошковом образце халькогита по результатам анализа методами “пик/фон” ($Wt_{corr,1}$ и $Wt_{corr,2}$) и эмпирической корректировки ($Wt_{corr,3}$) в сравнении с нескорректированными результатами (Wt_s) и данными анализа, полученными на контрольном полированном образце (Wt_b). Использованы комбинации диагностических линий: $\text{Cu}(L_{3-5,4})/\text{S}(K-L_3)$ (а); $\text{S}(K-L_3)/\text{Cu}(K-L_{2,3})$ (б).

линиям $\text{S}(K-L_3)$ и $\text{Cu}(K-L_{2,3})$ и ускоряющем напряжении 15 кВ.

В большинстве случаев с учетом широкого доверительного интервала $Wt_{corr,1}$ и $Wt_{corr,2}$ во второй итерации нет необходимости. При анализе с использованием эмпирической корректировки дополнительная итерация не приводит к статистически значимому изменению. Функция параметров характеристических фотонов $f(\mu/\rho, E)$, представленная формулой (9), не претерпевает существенных изменений при малых изменениях коэффициентов ослабления μ/ρ , уточненное значение $E_{0,corr}$ сдвигается не более чем на величину стандартного отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой.

В табл. 2 представлены результаты анализа для нескольких соединений. Отклонение массовых

долей от контрольных значений охарактеризовано через средний модуль отклонения $|\Delta Wt|$. Массовая доля элемента при анализе порошков при разных значениях энергий электронного пучка может и завышаться, и занижаться. Вследствие этого в ряде случаев усредненные по нескольким результатам массовые доли Wt_s элементов являются хорошим приближением к контрольным величинам, позволяют установить стехиометрию образца простого состава. При этом случайная погрешность такого анализа достаточно велика.

Применение метода “пик/фон” позволяет уменьшить отклонения в расчетных концентрациях элементов в несколько раз в большинстве случаев. Исключение составляют ситуации, когда форма спектра тормозного излучения под большинством диагностических линий достаточно

Таблица 1. Результаты использования дополнительной корректировки весовой доли серы в халькогите

Диагностические линии	$Wt_s, \%$	$Wt_{corr1}, \%$	$Wt_{corr2}, \%$	$Wt_{corr3}, \%$	$Wt_b, \%$
$\text{Cu}(L_{3-5,4})/\text{S}(K-L_3)$	20.82 ± 0.05	19.35 ± 0.35	19.49 ± 0.35	20.35 ± 0.19	20.15 ± 0.05
$\text{S}(K-L_3)/\text{Cu}(K-L_{2,3})$	13.07 ± 0.08	20.68 ± 0.45	21.35 ± 0.47	—	19.98 ± 0.08
		20.19 ± 0.44	20.63 ± 0.45		
		20.17 ± 0.44	20.69 ± 0.45		

Таблица 2. Результат корректировки количественного анализа для нескольких порошкообразных материалов и наборов диагностических линий

Элемент (серия)/ энергия, кэВ	$\overline{Wt}_s$, % *	Wt_{corr1} , % **	Wt_{corr2} , % **	Wt_{corr3} , %	$\overline{Wt}_b$, % *
CaF₂					
F(K)/0.670	46.61 ± 6.4	49.03 ± 0.78	48.05 ± 0.77	48.44 ± 0.27	48.62 ± 0.23
Ca(K)/3.69	53.39 ± 6.4	50.97 ± 0.78	51.95 ± 0.79	51.56 ± 0.27	51.38 ± 0.26
$ \Delta Wt $, %	2.0	0.41	0.57	0.18	
Zn₂SiO₄					
O(K)/0.515	29.82 ± 1.3	29.13 ± 0.55	28.61 ± 0.54	28.77 ± 0.34	28.75 ± 0.19
Si(K)/1.74	12.35 ± 0.50	12.20 ± 0.36	12.43 ± 0.36	12.38 ± 0.24	12.54 ± 0.09
Zn(L)/1.01	57.83 ± 0.81	58.67 ± 0.69	58.96 ± 0.70	58.84 ± 0.36	58.71 ± 0.31
$ \Delta Wt $, %	0.71	0.25	0.17	0.10	
Zn₂SiO₄					
O(K)/0.515	26.61 ± 2.1	29.03 ± 0.59	28.50 ± 0.58	28.36 ± 0.39	28.64 ± 0.20
Si(K)/1.74	10.81 ± 0.41	12.26 ± 0.40	12.36 ± 0.41	12.17 ± 0.33	12.42 ± 0.09
Zn(K)/8.64	62.59 ± 2.5	58.71 ± 0.81	59.14 ± 0.82	59.45 ± 0.68	58.94 ± 0.35
$ \Delta Wt $, %	2.43	0.26	0.13	0.35	
Cu_(3-x)Zn_xSbS_(3-y)As_y					
Cu(L) /0.932	36.86 ± 0.65	38.19 ± 0.52	37.24 ± 0.51	37.56 ± 0.37	37.68 ± 0.22
Zn(L)/1.01	6.56 ± 2.0	6.41 ± 0.24	6.38 ± 0.23	6.64 ± 0.22	6.72 ± 0.43
As(L)/1.28	14.28 ± 1.4	14.61 ± 0.36	14.30 ± 0.35	14.36 ± 0.32	14.15 ± 0.20
S(K)/2.31	28.76 ± 0.48	29.00 ± 0.54	28.63 ± 0.54	28.85 ± 0.37	28.89 ± 0.18
Sb(L)/3.61	13.13 ± 1.4	11.79 ± 0.28	13.45 ± 0.30	12.59 ± 0.25	12.66 ± 0.16
$ \Delta Wt $, %	0.34	0.45	0.40	0.10	
Cu_(3-x)Zn_xSbS_(3-y)As_y					
Cu(K)/8.05	42.28 ± 1.0	39.15 ± 0.63	39.38 ± 0.63	40.62 ± 0.39	39.82 ± 0.18
Zn(K)/8.64	8.00 ± 0.71	7.22 ± 0.45	7.32 ± 0.46	7.77 ± 0.26	7.52 ± 0.33
As(L)/1.28	13.07 ± 1.3	13.82 ± 0.33	13.82 ± 0.33	13.47 ± 0.25	13.65 ± 0.21
S(K)/2.31	24.15 ± 1.2	27.61 ± 0.61	27.14 ± 0.60	26.28 ± 0.28	27.35 ± 0.16
Sb(L)/3.61	12.49 ± 0.60	12.20 ± 0.29	12.34 ± 0.29	11.86 ± 0.20	11.66 ± 0.16
$ \Delta Wt $, %	1.5	0.39	0.34	0.5	
C₂H₅NO₂					
C(K)/0.266	36.39 ± 1.9	33.86 ± 0.64	33.93 ± 0.64	34.92 ± 0.24	34.62 ± 0.11
N(K)/0.382	18.36 ± 1.7	18.95 ± 0.33	19.13 ± 0.34	19.80 ± 0.14	19.97 ± 0.09
O(K)/0.515	45.25 ± 2.2	47.19 ± 0.89	46.94 ± 0.88	45.28 ± 0.26	45.41 ± 0.13
$ \Delta Wt $, %	1.2	1.2	1.0	0.20	

* Средние результаты для трех анализов при различных ускоряющих напряжениях. ** Результат получен для одного значения ускоряющего напряжения.

сложная. Так, в приведенном примере корректировка результата анализа порошка тетраэдриттеннантита ($\text{Cu}_{(3-x)}\text{Zn}_x\text{SbS}_{(3-y)}\text{As}_y$) преимущественно по линиям L-серий не приводит к уменьшению расхождений. Также в случае глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) близость энергии характеристических

фотонов к краю поглощению соседнего более легкого элемента усложняет точный расчет интенсивности фона как по формулам (2)–(4), так и при симулировании методами Монте Карло.

Эмпирическая корректировка во всех случаях анализа уменьшает отклонение результатов от

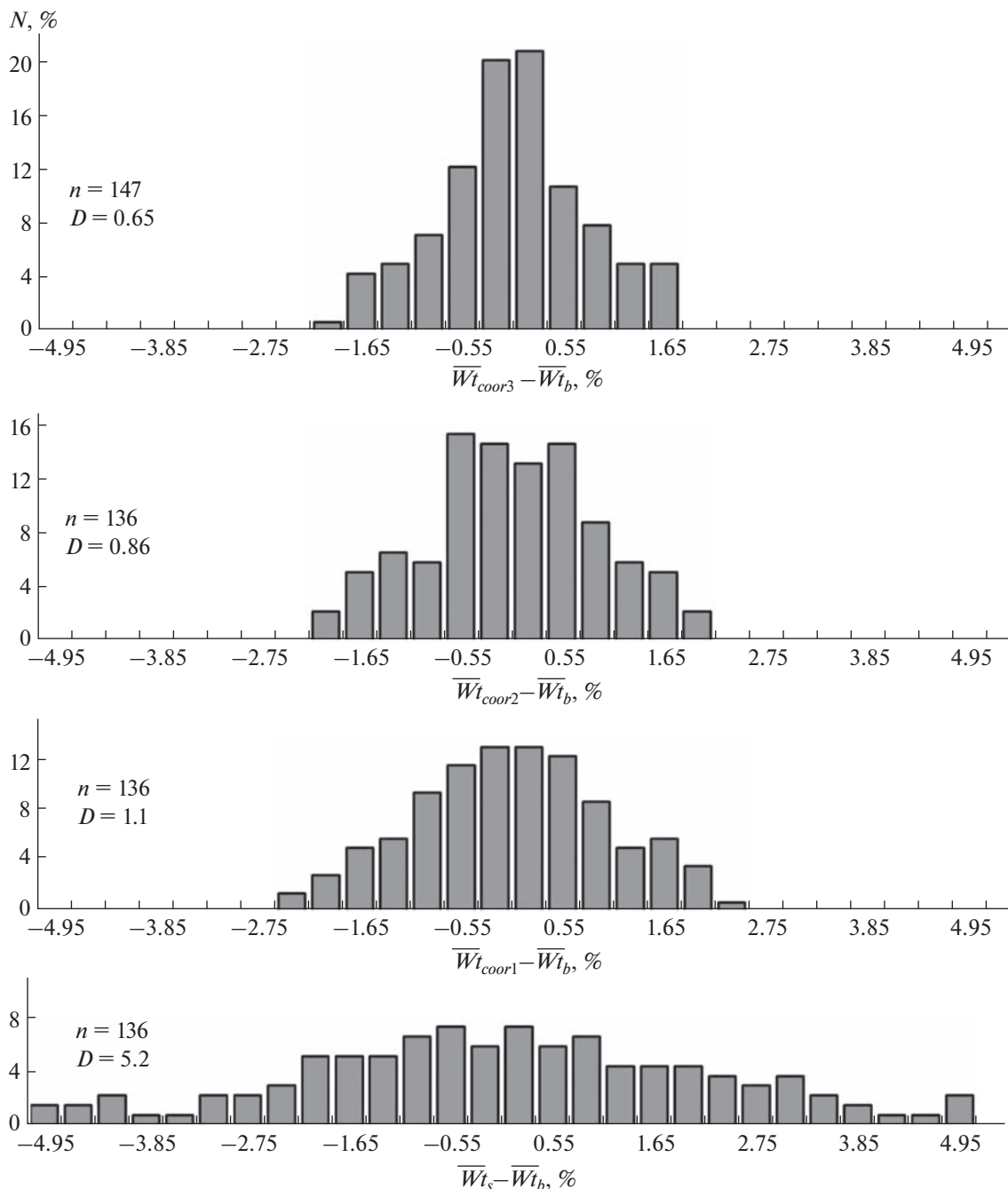


Рис. 6. Распределение отклонений усредненных $\overline{Wt}_s$ и скорректированных Wt_{corr} разными методами массовых долей элементов в зависимости от контрольных значений $\overline{Wt}_b$. Обозначения: n – количество измерений; D – дисперсия; N – частота.

контрольных величин. Наиболее эффективен данный способ при выборе для количественного анализа диагностических линий с наименьшим разбросом по энергии характеристических фотонов. Метод дает хороший результат и в ситуации, когда не для всех необходимых комбинаций пар диагностических линий можно установить значе-

ние $E_{0, corr}$. Так, при анализе глицина только для комбинации линий $N(K-L_3)/O(K-L_3)$ выполняется условие (7), и для этих пар линий по градуировочному графику $E_{0, corr} = 8.6$ кэВ. Непосредственный анализ при данном ускоряющем напряжении позволяет снизить среднее отклонение величин Wt_{cor3} от контрольных значений Wt_b в

шесть раз по сравнению с усредненными величинами W_{t_5} . Во многих случаях количество доступных для корректировки пар линий, напротив, является избыточным.

* * *

Эффективность способов корректировки по совокупности всех проведенных анализов проиллюстрирована на рис. 6.

Метод “пик/фон” в обоих описываемых вариантах позволяет существенно снизить разброс результатов анализа порошковых материалов относительно контрольных величин. К лучшему результату в рамках данного исследования приводит моделирование тормозного излучения в программной среде NIST DTSA-II. Метод моделирования тормозного фона также является более легко выполнимым по сравнению с расчетом на основе аналитической функции генерации непрерывного излучения. К недостаткам использования метода “пик/фон” в целом следует отнести необходимость длительного сканирования вследствие относительно низкой интенсивности экспериментально определяемого тормозного фона.

Корректировка по эмпирическим данным позволяет достичь меньших отклонений результатов от контрольных значений. Требуемые расчеты легко выполнимы, не требуют применения дополнительных программных средств, поэтому могут быть интегрированы в качестве дополнительного модуля в программное обеспечение энергодисперсионных анализаторов для автоматического подбора оптимальных ускоряющих напряжений и расчета скорректированных концентраций элементов. Вместе с тем в большинстве случаев необходим дополнительный набор и анализ энергодисперсионных спектров при нескольких величинах скорректированной энергии электронного зонда, что увеличивает аппаратное время выполнения измерений. Также недостатком способа может оказаться то, что градуировочная кривая (рис. 4) и функция параметров характеристических фотонов (формула (9)) справедливы для определенного взаимного расположения детектора фотонов, образца и сканирующего зонда. Однако подобные обсуждаемым экспериментальные данные могут быть получены и обобщены для любой другой геометрии аналитической аппаратной схемы.

Использовали аналитическое оборудование Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур” (Facilities Sharing Centre “Diagnostics of Micro- and Nano Structures”).

Работа выполнена в рамках государственного задания Ярославскому филиалу Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН (Valiev Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl

Branch) от Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong J.T., Buseck P.R.* Quantitative chemical analysis of individual microparticles using the electron microprobe: Theoretical // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. № 13. P. 2178.
<https://doi.org/10.1021/ac60363a033>
2. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 4rd Ed. New York: Springer, 2018. 550 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
3. *Newbury D.E.* Electron probe microanalysis of rough targets: Testing the peak-to-local background method // *Scanning.* 2004. V. 26. № 3. P. 103.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950260302>
4. *Small J.A.* The analysis of particles at low accelerating voltages (≤ 10 kV) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) // *J. Res. Natl. Inst. Stan.* 2002. V. 107. № 6. P. 555.
<https://doi.org/10.6028/jres.107.047>
5. *Buseck P.R.* A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles // *X-Ray Spectrom.* 1985. V. 14. № 4. P. 172.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300140408>
6. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Quantitative SEM/EDS, step 1: What constitutes a sufficiently flat specimen? // *Microsc. Microanal.* 2013. V. 19. № 2. P. 1244.
<https://doi.org/10.1017/s1431927613008210>
7. *Bayazid S.M., Yuan Y., Gauvin R.* Study of the peak to background (P/B) method behavior as a function of take-off angle, tilt angle, particle size, and beam energy // *Scanning.* 2021. V. 7. Article ID 8070721.
<https://doi.org/10.1155/2021/8070721>
8. *Hovington P., Lagace M., Rodrigue L.* X-ray analysis of rough surfaces at low energy // *Microsc. Microanal.* 2002. V. 8. № 2. P. 1472.
<https://doi.org/10.1017/S1431927602103990>
9. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS) // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. № 2. P. 493.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>
10. *Armstrong J.T.* Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments / *Electron Probe Quantification* / Eds. Heinrich K.J.F., Newbury D.E. N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 261.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2617-315>
11. *Gauvin R., Hovington P., Drouin D.* Quantification of spherical inclusions in the scanning electron microscope using Monte Carlo simulations // *Scanning.* 1995. V. 17. № 4. P. 202.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950170401>
12. *Storms H.M., Janssens K.H., Torok S.B., Van Grieken R.E.* Evaluation of the Armstrong-Buseck correction for automated electron probe X-ray microanalysis of

- particles // X-Ray Spectrom. 1989. V. 18. P. 45.
<https://doi.org/10.1002/xrs.13001820>
13. Sanchez D., Llovet X., Graciani R., Salvat F. A tracking algorithm for Monte Carlo simulation of surface roughness in EPMA measurements / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2018. V. 304. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/304/1/012015>
 14. Paoletti A., Bruni B.M., Gianfagna A., Mazziotti-Tagliani S., Pacella A. Quantitative energy dispersive X-ray analysis of submicrometric particles using a scanning electron microscope // Microsc. Microanal. 2011. V. 12. № 5. P. 710.
<https://doi.org/10.1017/s1431927611000432>
 15. Ritchie N.W.M. Using DTSA-II to simulate and interpret energy dispersive spectra from particles // Microsc. Microanal. 2010. V. 16. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1017/s1431927610000243>
 16. Trincavelli J.C., Van Grieken R.E. Peak-to-background method for standardless electron microprobe analysis of particles // X-Ray Spectrom. 1994. V. 23. P. 254.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300230605>
 17. Labar J.L., Torok S.B. A Peak-to-background method for electron-probe X-ray microanalysis applied to individual small particles // X-Ray Spectrom. 1992. V. 21. P. 183.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300210407>
 18. Castellano G., Osanb J., Trincavelli J.C. Analytical model for the bremsstrahlung spectrum in the 0.25–20 keV photon energy range // Spectrochim. Acta B. 2004. V. 59. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.11.008>
 19. Limandri S.P., Bonetto R.D., Josa V.G., Carreras A.C., Trincavelli J.C. Standardless quantification by parameter optimization in electron probe microanalysis // Spectrochim. Acta B. 2012. V. 77. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.08.003>
 20. Ding Z.-J., Shimizu R., Obori K. Monte Carlo simulation of x-ray spectra in electron probe microanalysis: Comparison of continuum with experiment // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 11. P. 7180.
<https://doi.org/10.1063/1.357998>
 21. Eggert F. The P/B-method, about 50 years a hidden champion // Microsc. Microanal. 2018. V. 24. № 1. P. 734.
<https://doi.org/10.1017/s1431927618004166>
 22. Small J.A., Leigh S.D., Newbury D.E., Myklebust R.L. Modeling of the bremsstrahlung radiation produced in pure-element targets by 10–40 keV electrons // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 2. P. 459.
<https://doi.org/10.1063/1.338245>
 23. Duncumb P., Barkshire I.R., Statham P.J. Improved X-ray spectrum simulation for electron microprobe analysis // Microsc. Microanal. 2001. V. 7. № 4. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s10005-001-0010-6>
 24. Riveros J.A., Castellano G., Trincavelli J.C. Comparison of $\phi(\rho z)$ curve models in EPMA // Mikrochim. Acta. 1992. V. 12. P. 99.
<https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6679-6-7>
 25. Drouin D., Couture A.R., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R. CASINO V2.42 – A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users // Scanning. 2007. V. 29. № 3. P. 92.
<https://doi.org/10.1002/sca.20000>
 26. Drouin D., Hovington P., Gauvin R. CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction – Part II: Tabulated values of Mott cross section // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190103>
 27. Hovington P., Drouin D., Gauvin R. CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction – Part I: Description of the program // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190101>
 28. Hovington P., Drouin D., Gauvin R., Joy D.C., Evans N. CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction – Part III: Stopping power at low energies // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190104>
 29. Ritchie N.W.M. Spectrum simulation in DTSA-II // Microsc. Microanal. 2009. V. 15. № 5. P. 454.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>
 30. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. Measurement of trace constituents by electron-excited X-ray microanalysis with Energy-dispersive spectrometry // Microsc. Microanal. 2016. V. 22. № 3. P. 520.
<https://doi.org/10.1017/s1431927616000738>
 31. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. Quantitative electron-excited X-ray microanalysis of borides, carbides, nitrides, oxides, and fluorides with scanning electron microscopy/silicon drift detector-dispersive spectrometry (SEM/SDD-EDS) and NIST DTSA-II // Microsc. Microanal. 2015. V. 21. № 5. P. 1327.
<https://doi.org/10.1017/s1431927615014993>
 32. Пухов Д.Э., Лантева А.А. Способ корректировки результатов электронно-зондового энергодисперсионного элементного анализа порошковых материалов // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 9. С. 837. (Pukhov D.E., Lapteva A.A. Method for correcting the results of energy-dispersive electron probe elemental analysis of powder materials // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. № 9. P. 1162.
<https://doi.org/10.1134/s1061934822090118>
<https://doi.org/10.31857/s0044450222090110>