

**Н.Ф. Кущевская, А.Н. Горбачевский,
В.А. Дорощук, С.А. Куличенко**

**МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ
ФАЗАМИ НЕИОННЫХ ПАВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ
ПОМУТНЕНИЯ**

Изложены основные принципы мицеллярно-экстракционного концентрирования микрокомпонентов из водных растворов фазами неионных ПАВ при температуре помутнения. Систематизированы имеющиеся в литературе данные по использованию мицеллярной экстракции для концентрирования и разделения ионов металлов, органических соединений, а также биологически активных веществ.

Развитие аналитической химии всегда сопровождается разработкой новых методов концентрирования и разделения микрокомпонентов [1]. Среди большого числа таких методов одним из наиболее универсальных и распространенных является экстракция органическими растворителями [2]. Несмотря на то, что экстракционное концентрирование хорошо изучено, поиск новых его возможностей и модификаций продолжается. Дополнительные возможности экстракции реализуются в новом методе концентрирования – мицеллярной экстракции микрокомпонентов фазами неионных ПАВ (НПАВ) при температуре помутнения (T_n) [3 – 5]. Проведенные в последние годы исследования посвящены применению мицеллярной экстракции для концентрирования и разделения ионов металлов, органических токсикантов и биологически активных веществ [4]. Перспективность мицеллярно-экстракционного концентрирования обусловлена достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании для анализа небольших объемов проб, возможностью извлечения гидрофобных и гидрофильных субстратов. Кроме этого, экстракция фазами НПАВ обеспечивает низкую себестоимость, простоту и удобство аналитических методик по сравнению с экстракцией органическими растворителями. Мицеллярная экстракция хорошо сочетается со спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным, хроматографическим, электрохимическим и другими методами анализа [4]. Помимо непосредственного концентрирования, рациональная модификация известных аналитических систем ПАВ дополнительно снижает предел обнаружения (ПрО) микроэлементов многими известными методами. "Организованность" мицеллярных фаз НПАВ обеспечивает дополнитель-

ные возможности повышения избирательности мицеллярно-экстракционного концентрирования. Все это способствует эффективному применению метода и в биоаналитической химии (непосредственно для концентрирования и разделения белков, гормонов, вирусов и др.).

Природа фазового расслоения в водных растворах НПАВ

Мицеллярно-экстракционное концентрирование основано на явлении фазового расслоения в водных растворах полиоксиэтилированных НПАВ при температуре помутнения. НПАВ на основе оксида этилена растворяются в воде вследствие образования водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи и молекулами воды. При этом атомы водорода воды взаимодействуют со свободной парой электронов эфирного атома кислорода [6]. Водные растворы оксиэтилированных НПАВ при нагревании до некоторой критической температуры (T_n) проявляют обратимый фазовый переход, который идентифицируется как точка помутнения. Точки помутнения обнаруживают водные растворы оксиэтилированных спиртов, алкилфенолов и эфиров ангидросорбитана, полигликолевых эфиров высших карбоновых кислот, блок-сополимеров оксида этилена и оксида пропилена (бутилена) и других алкоксилатов [6, 7]. Обратимое помутнение при нагревании проявляют также растворы некоторых полимеров (полипропиленгликоля, метилцеллюлозы, частично гидролизованного поливинилацетата).

Водорастворимость НПАВ связана с гидрофильно-липофильным балансом и обусловлена гидратацией оксиэтиленовой цепи [6, 7]. По мере нагревания раствора нарастает разрыв водородных связей между кислородными атомами цепи и молекулами окружающей воды. Дегидратация оксиэтильных цепей НПАВ вблизи точки помутнения ведет к слиянию мелких мицелл в более крупные. В районе точки помутнения начинается выделение эмульсионной мицеллярной фазы, которая представляет собой жидкий концентрат, обогащенный НПАВ. Выделение новой фазы сопровождается резким повышением мутности раствора. При отстаивании или центрифугировании горячего мутного раствора возможно отделение мицеллярной фазы от маточного раствора, в котором концентрация НПАВ остается примерно равной критической концентрации мицеллообразования [8]. Возможность разделения фаз обусловлена различием плотностей мицеллярной и водной фаз. Именно мицеллярная фаза НПАВ используется для концентрирования и разделения микрокомпонентов.

Процессы фазового расслоения в водных растворах НПАВ обратимы; при последующем охлаждении системы до T_n фазы смешиваются и образуют изотропный гомогенный раствор [5].

Этот фазовый переход наблюдается в температурном интервале, диапазон которого зависит от строения НПАВ и, в частности, от длины полиоксиэтиленовой цепи. Растворы индивидуальных ПАВ с определенным числом оксиэтильных звеньев имеют резко выраженную точку помутнения. У технических ПАВ, представляющих собой смесь олигомер-гомологов и содержащих технологические примеси (полиэтиленгликоли и др.), температурный интервал помутнения выражен нечетко, иногда даже отмечается два пика мутности [6, 7].

Величины T_n измерены для многих НПАВ [4]. В гомологических рядах T_n снижается с увеличением длины гидрофобного углеводородного радикала или с уменьшением длины полиоксиэтиленового фрагмента [4]. Блокирование концевой оксиэтильной гидрофобной группы (например, метильной или бензильной) существенно снижает T_n . Введение гидрофильной группы (например, глицидиловой) повышает значения T_n , а введение ионогенных (карбоксиметильной, сульфатной или этансульфонатной) полярных групп, как правило, приводит к исчезновению точки помутнения [7].

Предложено несколько статистических теорий и моделей процесса помутнения. В ряде случаев применение таких моделей позволяет прогнозировать T_n и характер ее зависимости от концентрации ПАВ в растворе [9 – 11].

Разработан основанный на теории структуры молекул ПАВ метод расчета, позволяющий предсказывать поведение фаз и формы кривых сосуществования фаз для неионных, цвиттер-ионных и смешанных мицеллярных систем [12 – 14]. Кроме того, такой подход позволяет учитывать влияние добавок посторонних веществ на T_n [15, 16]. В частности, зависимость T_n от степени оксиэтилирования m описывается уравнением $T_n = T_n^0 + K \lg(m - m_0)$, где $m_0 = 2$ (число оксиэтильных звеньев ПАВ, эфирные группы которых в гидратации не участвуют); K – связанный с изменением свободной энергии гидратации инкремент оксиэтильной группы; T_n^0 – температура помутнения, которую имеет ПАВ с данным углеводородным радикалом при $m = 3$ и $\lg(m - m_0) = 0$. Для полиоксиэтилированных производных додеканола зависимость между T_n и концентрацией электролита описывается уравнением $T_{n(s)}/T_n = 1 + AC_s^{0.5} + BC_s$, где $T_{n(s)}$ – температура помутнения этоксилата в присутствии электролита; C_s – концентрация электролита (моль/дм³); A и B – константы, характерные для данного электролита [7].

Формирующаяся мицеллярная фаза НПАВ имеет сложное строение и состоит из больших мицеллярных агрегатов и воды [4, 17]. При этом именно наличие воды в мицеллярной фазе определяет ее лиофильные свойства. В [17] на основе расчетов эффективных чисел гидратации показано, что общее число молекул воды, приходящихся на один атом кис-

лорода полиоксиэтиленовой цепи, может достигать 10 – 15. Благодаря своей дифильности фаза НПАВ способна извлекать гидрофобные и гидрофильные субстраты, в том числе заряженные частицы [18, 19].

Отличительной чертой мицеллярной экстракции является способность принимающей фазы ПАВ обеспечивать эффективную сольватацию как гидрофобных, так и гидрофильных фрагментов молекул субстратов [20]. При экстракции органическими растворителями реализуется преимущественно один механизм сольватации (гидрофильная или гидрофобная). Расчеты изменения свободной энергии Гиббса пересольватации карбоновых кислот при их переходе в мицеллярную фазу НПАВ составляют соответственно $\Delta G_{-CH_2} = -1,3$ кДж/моль для метиленовой группы и $\Delta G_{-COOH} = -4,2$ кДж/моль – для карбоксильной. Рассчитанное значение ΔG_{-CH_2} при мицеллярной экстракции карбоновых кислот несколько больше, чем при традиционной экстракции органическими растворителями, для которой величина ΔG_{-CH_2} изменяется в интервале – (2,95 – 3,45) кДж/моль [21]. Примечательно, что рассчитанное значение ΔG_{-COOH} при извлечении кислот фазами НПАВ оказалось намного меньше, чем при использовании растворителей. Близость значений ΔG_{-CH_2} и ΔG_{-COOH} для разных по своей природе групп, с нашей точки зрения, является следствием "организованности" мицеллярной фазы НПАВ [20].

Лиофильные свойства формирующейся при нагревании мицеллярной фазы зависят от многих факторов: кислотности раствора, концентраций компонентов, присутствия гидротропных добавок, электролитов и др. [22]. Установлено, что введение неорганических солей, кислот и оснований изменяет T_n растворов НПАВ. Изменение T_n растворов Triton X-100 в присутствии электролитов зависит от их природы. В частности, в ряду $LaCl_3$, $MgCl_2$, $NaCl$ наибольшее снижение T_n наблюдается в присутствии $LaCl_3$, а в ряду $K_3Fe(CN)_6$, K_2SO_4 , KNO_3 – в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ [23, 24]. Были измерены коэффициенты распределения некоторых электролитов в системе вода – фаза НПАВ ОП-10 [25]. Сопоставление коэффициентов распределения хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов показало, что наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются для электролитов, катионы которых проявляют сродство к полиоксиэтиленовой цепочке НПАВ. Так, в ряду $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ в фазу НПАВ наиболее эффективно переходит хлорид бария, катион которого способен давать прочные комплексы с НПАВ [26]. Повышенную устойчивость комплексов металлов с НПАВ объясняют пространственным соответствием катиона и циклической структуры полиэфирной цепи НПАВ в растворах [27]. Так, коэффициент распределения NH_4Cl в системе вода – фаза ОП-10 больше единицы ($D = 1,8$), что

свидетельствует об образовании комплекса катиона аммония и НПАВ, а коэффициент распределения хлорида тетраэтиламмония близок к единице ($D = 0,8$). Отсутствие комплексообразования в последнем случае объясняется неспособностью полиоксиэтильной цепочки ОП-10 образовывать циклическую структуру, соответствующую объемному катиону тетраэтиламмония.

Ряд солей щелочных и щелочно-земельных металлов с объемными или полимерными анионами (гетерополифосфаты, тетрафенилбораты, ферроцианиды, соли анионных красителей, полиакрилаты, полиметакрилаты и др.) способны резко снижать $T_{п}$ и вызывать осаждение НПАВ [7].

Известна способность ароматических соединений к специфическому взаимодействию с атомами кислорода полиэфирной цепи ПАВ. Такое взаимодействие может конкурировать с гидратацией цепи и снижать $T_{п}$. Поэтому многие ароматические солюбилизаторы (толуол, бензол, хлорбензол, нафталин, парабены, фенолы, маслорастворимые азокрасители и др.), локализуясь в полиоксиэтиленовой "мантии" мицелл ПАВ, вызывают потерю агрегационной устойчивости и помутнение растворов [7].

Выявлено, что гидрофилизирующие добавки ионных субстратов препятствуют фазообразованию и вызывают повышение $T_{п}$. Так, в присутствии длинноцепочечных катионных ПАВ (КПАВ) фаза НПАВ ОП-10 образуется только при их концентрации в растворе $< 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ [17]. Аналогичные результаты были получены при изучении добавок анионного додецилсульфата натрия [17]. Такое влияние ионных ПАВ объясняется образованием в растворах смешанных мицелл неионных и анионных или катионных ПАВ [28 – 30]. Дополнительная гидратация полярных смешанных мицелл приводит к гидрофиллизации системы в целом, и препятствует фазовому расслоению.

Большое внимание уделяется в литературе изучению влияния гидротропных добавок на параметры фазового расслоения [31]. Гидротропия – это повышение растворимости в воде слабо растворимых (обычно органических) веществ под влиянием хорошо растворимых. В общем случае, введение гидротропных добавок повышает растворимость НПАВ, снижает вязкость и температуру помутнения растворов [8]. Такие добавки (полиэтиленгликоли, мочевины, фенол и его производные, блоксополимеры различной структуры, соли низкомолекулярных сульфокислот) используются для снижения $T_{п}$ при концентрировании нестойких к разложению веществ [32, 33].

Установлено, что введение полиэтиленгликоля ПЭГ-115 в растворы НПАВ не влияет на величину $T_{п}$, но вызывает уменьшение объема мицеллярной фазы [17]. Введение же мочевины при этом приводит к повышению $T_{п}$ и уменьшению объема мицеллярной фазы, а сополимеров –

только к уменьшению величины $T_{п}$. Такое влияние нерастворимых в воде блок-сополимеров объясняется их солнобилизацией в полиоксиэтиленовый слой мицелл и ослаблением гидратации мицелл НПАВ [17, 32, 33].

Особенно сильно снижают величину $T_{п}$ добавки фенола и его производных [34 – 37]. При некотором соотношении НПАВ – фенол помутнение и расслоение фаз может реализоваться уже при комнатной температуре. Фенолоиндуцированная мицеллярная экстракция эффективно применяется для концентрирования и разделения легкогидролизующих ионов металлов, летучих органических соединений, белков и др. [34 – 37]. Снижение $T_{п}$ объясняется образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтильной цепи НПАВ и водородом гидроксигруппы фенола [38]. При этом $T_{п}$ определяется концентрациями НПАВ и фенола и, особенно, их соотношением. Мицеллярная фаза, состоящая из НПАВ, фенола и воды, имеет более сложное строение [37, 38]. Многокомпонентность таких фаз дает дополнительные возможности регулирования их лиофильных свойств, и дальнейшие исследования в этой области являются достаточно перспективными.

Концентрирование комплексов металлов

Для мицеллярно-экстракционного извлечения ионов металлов в фазу НПАВ используют органические и неорганические комплексанты, в том числе ионные ассоциаты, состоящие из КПАВ и отрицательно заряженного комплекса металла [4, 5].

Основные параметры экстракции комплексов металлов зависят от гидрофобности лиганда и образующегося комплекса. Во многих случаях степень извлечения комплексов в органический растворитель повышается с уменьшением константы распределения лиганда, т.е. с уменьшением его гидрофобности [1, 2]. При мицеллярной же экстракции наблюдается другая закономерность – с увеличением гидрофобности лиганда степень извлечения комплексов повышается [39].

С учетом критериев гидрофобности и дифильности можно выделить несколько групп органических реагентов, наиболее часто используемых в мицеллярно-экстракционных системах. Высокая гидрофобность в сочетании с дифильностью обуславливает эффективность мицеллярной экстракции в виде комплексов с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), 4-(2-тиазолилазо)резорцином (ТАР), 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом (ТАН), 2-(3,5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом и др. Перечисленные реагенты сами эффективно извлекаются в мицеллярную фазу НПАВ. Например, в условиях существования молекулярной формы ТАР и ТАН извлекаются в фазу ОП-7 соответственно на ≈ 77 и 93% [40]. При этом коэффициенты распределе-

ния ТАР и ТАН в мицеллярно-экстракционной системе хорошо коррелируют с коэффициентом распределения ($\log P$) в системе вода – *n*-октанол – общепринятым критерием гидрофобности веществ [41].

Аналогичное соотношение рассматриваемых параметров распределения наблюдается и при мицеллярной экстракции ПАР и ПАН. В [42, 43] исследована мицеллярная экстракция комплексов кадмия, никеля и цинка с ПАН в фазу Triton X-114. Достигнуто 60 – 120-кратное концентрирование этих металлов, и на этой основе предложены чувствительные методики атомно-абсорбционного (ААС) определения металлов в объектах окружающей среды. Мицеллярно-экстракционно-фотометрическая методика определения цинка с ПАН в природных водах при использовании НПАВ РОНРЕ-7,5 предложена в [44]. Мицеллярно-экстракционное концентрирование кобальта и меди с ПАН описано в [45]. ПрО металлов методом ААС – соответственно 0,26 и 0,11 мкг/дм³.

Авторы [46] использовали ТАН для группового мицеллярно-экстракционного концентрирования в фазу Triton X-114 кадмия, свинца, меди и цинка перед ААС-определением в природных водах. После 57 – 60-кратного концентрирования металлов и определения методом ААС ПрО для кобальта и никеля составляет соответственно 0,24 и 0,44 мкг/дм³ [47].

В [48, 49] для мицеллярно-экстракционного концентрирования ртути при анализе водопроводной воды был использован 2-(3,2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол. В оптимальных условиях достигнуто 200-кратное концентрирование металла. ПрО методом ААС – 4 нг/дм³. Для мицеллярно-экстракционного извлечения ртути, железа и ванадия, марганца, эрбия также предложены азореагенты [50 – 52].

Для мицеллярно-экстракционного концентрирования ионов металлов применяется ряд серосодержащих реагентов. В [53, 54] описана методика ААС-определения кадмия и свинца с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием комплексов с *o,o*-диэтилдитиофосфатом. Мицеллярная экстракция комплексов кадмия и никеля с дитизоном в фазу Triton X-114 описана в [55]. ПрО методом ААС – соответственно 0,31 и 1,2 мкг/дм³. Дитизон также предложен для одновременного мицеллярно-экстракционного концентрирования свинца и серебра [56, 57].

Мицеллярная экстракция платиноидов с *o,o*-диэтилдитиофосфатом описана в [58]. Достигнуто 7-кратное концентрирования рутения и 60-кратное платины. ПрО методом атомной эмиссии – соответственно 0,6 и 3 нг/дм³. Кроме этого, рассматриваемая методика позволяет отделять рутений и платину от иридия, что использовано для определения платиноидов в горных породах.

Мицеллярная экстракция ртути, метилртути, этилртути и фенилртути с дитиокарбаматом аммония описана в [59]. Сочетание предварительного концентрирования с методом ААС позволяет определять ≥ 9 нг/дм³ ртути. Мицеллярная экстракция комплексов селена, сурьмы и кобальта с пирролидинкарбодитионатом аммония изучена в [60, 61].

В [62, 63] приведена методика ААС определения железа и ванадия после концентрирования в виде комплексов с 8-оксихинолином и его производными.

Методика определения циркония ($\geq 0,26$ мкг/дм³) и гафния ($\geq 0,31$ мкг/дм³) с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием 8-оксихинолиновых комплексов предложена в [64]. В [65] исследована мицеллярная экстракция комплексов Cr (III) с 8-оксихинолином. Cr (VI) восстанавливали до Cr (III) сульфид-ионами. После концентрирования определение металла проводили флуориметрическим методом (ПрО – 200 мкг/дм³). Методика испытана при определении хрома в морской воде и фармацевтических препаратах. Основные характеристики разработанных методик приведены в табл.1.

Ряд работ [78 – 81] посвящен применению карбоновых кислот и их смесей с алифатическими аминами для мицеллярно-экстракционного извлечения металлов. Установлено, что при помощи индивидуальных карбоновых кислот из водных растворов извлекается только свинец. При этом с увеличением длины углеводородного радикала кислот степень извлечения металла в фазу НПАВ монотонно возрастает и достигает максимума (>99%) при экстракции каприловой кислотой. В отличие от экстракции хлороформом, в мицеллярную фазу экстрагируется несольватированный молекулами кислоты каприлатный комплекс с молярным соотношением Pb:HA=1:2 [78]. Комплексы Cd, Zn, Cu, Co, Ni индивидуальными карбоновыми кислотами в мицеллярную фазу экстрагируются слабо. Полнота извлечения достигается при использовании в качестве реагентов смесей длинноцепочечных карбоновых кислот и алифатических аминов вследствие образования высокогидрофобных аминокарбоксилатных комплексов [79 – 81]. На основе полученных данных разработаны условия ААС определения металлов в водах разных типов с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

Методика гидридогенерированного атомно-абсорбционного определения германия предложена в [82]. На стадии концентрирования применяют мицеллярную экстракцию металла в виде его комплекса с кверцетином в фазу Triton X-114. Методика обеспечивает 200-кратное концентрирование; ПрО германия – 60 мкг/дм³.

Таблица 1. Основные характеристики методик определения ионов металлов

Ион металла	Комплексант	Метод определения	Коэффициент концентрирования	ПрО, мкг/дм ³	Объект анализа	Лит. источник
Co	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	ТЛС	47	0,03	Речные и морские воды	[66]
Cu Co	То же	КЭ	16,3 15,9	0,26 0,12	Природные воды, вино	[45]
Mn	4-(2-Пиридилазо)резоцин	ААС – ЭА	–	–	Природные воды	[40]
Co	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)резоцин	ААС – ПА	–	1,1 1,6	Фармакология	[67]
Mn	1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол	ААС – ПА	57,6	280	Природные воды	[68]
Ni	2-(5-Бromo-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол	ААС – ПА	74	0,2	То же	[69]
Hg	То же	АЭС – ИСП	200	0,004		[48]
Fe	" – "	КЭ	200	0,48	Природные воды, биоматериалы	[50]
V	" – "	АЭС – ИСП	250	0,016	Природные воды	[51]
Pb	" – "	ААС – ЭА	50	0,08	То же	[70]
Er	2-(3,5-Дихлоро-2-пиридилазо)-5-диметиламинофенол	СФ	–	24,8	–	[52]
Cd Pb	о,о-Диэтилдити-фосфат	ААС – ЭА	129 18		Биоматериалы	[53]

Продолжение таблицы 1.

Cd	То же	ААС – ПА	–	0,9	Физический раствор, природные воды, табак	[54]
Se	Пирролидинкарбодитионат аммония	АЭС – ИСП	39	0,008	Природные воды	[71]
Co	То же	ААС – ПА		2,1	Биоматериалы	[60]
Sb	" – "	АЭС – ИСП	87	0,09	Природные воды, физиологические жидкости	[61]
Hg	" – "	ВЖХ + ААС	98	0,002	Рыба	[59]
As	" – "	ААС – ЭА	36		Природные воды	[72]
Cd Ni	Дигизон	ААС – ПА	52 39	0,31 1,2	То же	[55]
Hg	То же	ААС – ПА		14	" – "	[73]
Pb	" – "	ААС – ЭА	19,1	0,089	" – "	[56]
Ag	" – "	ААС – ПА	43	0,56	" – "	[57]
Cr(III) Cr(VI)	Диэтилдитиокарбамат	ВЭЖХ	65 19	3,4 5,2	" – "	[74]
Fe V	Производные 8-оксихинолина	ААС – ПА	–	–	–	[62]
V	То же	ФЛ	–	0,02	Природные воды	[63]
Fe и др.	" – "	ААС – ПА	–		То же	[75]
Al Zn	" – "	СФ	–	0,79 2	" – "	[76]
La Ga	" – "	–	–	–	" – "	[77]
Zr Hf	Хинализарин	АЭС – ИСП	38,9 35,8	0,26 0,31	" – "	[64]

Примечание. ТЛС – термическая линзовая спектрометрия, ФЛ – флуоресцентный анализ, КЭ – капиллярный электрофорез, ААС – ПА – атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной атомизацией, ААС – ЭА – атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией, ВЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ИСП – индуктивно-связанная плазма, СФ – спектрофотометрия, АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия.

Для мицеллярно-экстракционного извлечения металлов эффективным оказалось применение гидрофобных трехкомпонентных комплексов М–R–КПАВ. Такое концентрирование алюминия и его фотометрическое определение описано в [83]. В мицеллярную фазу PONPE-7,5 алюминий экстрагируется хлоридом бензилдиметилтетрадециламмония в виде комплекса с хромазуолом S и КПАВ. Методика использована при анализе пищевых продуктов. ПрО при 50-кратном концентрировании – 3 мкг/дм³.

Мицеллярная экстракция комплекса Мо(VI) с бромпирогалловым красным (БПК) и КПАВ изучена в [84]. Количественное извлечение металла в мицеллярную фазу НПАВ происходит только при образовании комплекса с молярным соотношением Мо:БПК:КПАВ = 1:2:4. При использовании менее гидрофобного КПАВ – хлорида децилпиридиния (с $n = 10$), в присутствии которого образуется комплекс состава Мо:БПК:ДПХ=1:2:2, наблюдается лишь частичная экстракция металла. Короткоцепочечный катион децилпиридиния не способен замещать протон оксигруппы реагента, его координация происходит только по сульфогруппе БПК. В результате образуется электронейтральный, но недостаточно гидрофобный для эффективного извлечения в фазу НПАВ комплекс. Аналогичные результаты были получены при мицеллярной экстракции Мо(VI) и в присутствии длинноцепочечных галогенидов тетрадецил- и цетилпиридиния (с $n = 14; 16$) в условиях образования комплексов состава Мо:БПК:КПАВ = 1:2:2. Для таких систем с возрастанием n КПАВ степень извлечения комплекса монотонно повышается, однако полное извлечение не достигается.

Таким образом, для эффективной мицеллярной экстракции извлекаемый комплекс должен обладать гидрофобными свойствами, сбалансированными с лиофильностью принимающей фазы НПАВ [84].

В [85] изучено мицеллярно-экстракционное концентрирование La(III), Gd(III) и Yb(III) с использованием каликсаренов. В [86] предложена методика фотометрического определения магния в арктических снегах в виде комплекса с ксилидиновым синим и КПАВ (зефирамином). ПрО – 3 мкг/дм³.

Чувствительная фотометрическая методика определения Ru(III) с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием предложена в [87]. В мицеллярную фазу Triton X-100 металл экстрагируется в виде ионного ассоциата, в котором катионом выступает ионизированный зефирамин, а анионом – роданидный комплекс рутения. Роданидные комплексы Cu (II), Zn (II) и Fe (III) использовали для концентрирования металлов в фазу PONPE-7,5 [5]. Для концентрирования Au(III) из солянокислых растворов использовали мицеллярную экстракцию поли(оксиэтил)-нонилфениловым эфиром [88].

Концентрирование органических соединений

Мицеллярно-экстракционное концентрирование с последующим хроматографическим определением широко применяется при анализе органических токсических веществ. Преимуществом мицеллярной экстракции по сравнению с экстракцией растворителями является предотвращение потерь определяемого вещества при испарении с растворителем, или в результате адсорбции на стенках посуды. Это существенно увеличивает сроки хранения пробы [89, 90]. После мицеллярного концентрирования органических токсических веществ для их определения обычно применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию с фотометрическим, флуоресцентным или электрохимическим детектированием, а также газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектированием [5].

Мицеллярная экстракция полихлорированных бифенилов (ПХБ) фазами Triton X-100 из природной воды оказалась намного эффективней, чем экстракция гексаном [91]. При определении ПХБ 209 в питьевой и сточных водах (200 мкг/дм³) он извлекался в мицеллярную фазу соответственно на > 99,9 и 81,3%. Экстракция же гексаном обеспечивала извлечение только на 50,7 и 32% [91]. Хорошие результаты определения ПХБ в морской воде методом ВЭЖХ с использованием фаз Brij-30 и Brij-97 получены также в [92].

Мицеллярная экстракция 3-хлорбифенила, 3,3'-дихлорбифенила и 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(*n*-хлорфенил)этана фазами полиоксиэтилированных препаратов C₁₂E_{4,2}/C₁₂E₈ изучена в [93]. Достигнута степень извлечения > 99,9%. Полихлорированные дибензофураны извлекаются мицеллярными фазами Genapol X-80 или Brij-56 на 88 – 100% [94]. Мицеллярная экстракция дибензо-*n*-диоксинов исследована в [95].

Большое внимание уделяется изучению мицеллярной экстракции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). В [96] найдены условия количественного извлечения пятнадцати ароматических углеводородов. В [97] также описана мицеллярная экстракция антрацена, бензантрацена, бензфлуорена, бензпирена, дибензантрацена. Разработанные методики ВЭЖХ определения этих соединений с предварительным мицеллярным концентрированием испытаны при анализе морской воды; они обеспечивают 70-кратное концентрирование ПАУ в фазу Triton X114. Практически полное извлечение токсических веществ этой группы наблюдается при их экстракции из природной воды и растворов гуминовых кислот [89]. Мицеллярную экстракцию фазами НПВВ использовали для концентрирования ПАУ при их хроматографическом определении в иглах хвойных деревьев. Мицеллярная экстракция антрацена и бензпирена описана также в [98, 99]; в оптималь-

ных условиях достигается 30 – 200-кратное концентрирование. Методика мицеллярно-экстракционно-флуоресцентного определения ПАУ в природных водах и почвах с использованием НПAB Genapol X-80, приведенная в [4], обеспечивает 135-кратное концентрирование ПАУ при 79 – 99,9%-ном извлечении.

Анализ данных по мицеллярной экстракции ПАУ также свидетельствует о существенном преимуществе метода по сравнению с традиционной экстракцией. Предел обнаружения ПАУ снижается и существенно повышается степень извлечения микрокомпонентов – практически полное извлечение ПАУ в мицеллярную фазу против 30 – 70%-ного извлечения в органический растворитель [96, 97].

Использование на стадии концентрирования мицеллярной экстракции обеспечивает 75-кратное концентрирование фунгицидов; предел их хроматографического определения составляет 4 – 6 мкг/дм³. В присутствии Triton X-100 гидролиз исследуемых загрязняющих веществ подавляется [100, 101].

В [102, 103] использовано мицеллярно-экстракционное концентрирование напропамида и тиобендазола в фазу Genapol X-150 и Genapol X-80 перед их флуоресцентным определением в водопроводной и минеральных водах. Коэффициент концентрирования составляет соответственно 74 и 39, что позволяет проводить их определение на уровне 14 мкг/дм³ (почвы и торфяники).

Мицеллярная экстракция успешно использована для концентрирования ароматических аминов и гидроксипараметических субстратов при очистке синтетических красителей [104, 105]. Коэффициент концентрирования – 14 – 135, степень извлечения – >90%. Разработана также методика хроматографического определения 4-хлоранилина с предварительным концентрированием фазами полиоксиэтилированного алкилфенола C₈E₃ [93]. Результаты исследования закономерностей мицеллярной экстракции аминокислот и некоторых биологически активных аминов приведены в [106, 107].

В [108] использована мицеллярная экстракция фазами Triton X100 для концентрирования фосфорсодержащих пестицидов, в частности параоксона, метилпарафиона, этилпарафиона и фенилтрофиона. 40-кратное концентрирование пестицидов позволило определять экотоксиканты в речной воде методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием. Мицеллярная экстракция триазиновых пестицидов описана в работе [109]. В [110] приведена методика ВЭЖХ-определения микроколичеств фульвокислот после мицеллярно-экстракционного концентрирования фазами Triton X100.

Мицеллярная экстракция также нашла применение в технологии очистки сточных вод от красителей и ионных ПАВ [111]. Основные харак-

теристика методик определения органических соединений с использованием мицеллярной экстракции приведены в табл. 2.

Таблица 2. Основные характеристики методик определения органических токсических веществ

Вещество	НПАВ	Метод определения	R,%, (К)	ПрО, мкг/дм ³	Лит. источник
Полихлорированные бифенилы	ТХ-100	ВЭЖХ	>99,9%	0,2	[91,92]
3-Хлорбифенил, 3,3'-дихлорбифенил, 1,1,1-трихлоро-2,2-бис-(<i>n</i> -хлорфенил)этан	C ₁₂ E _{4,2} / C ₁₂ E ₈	То же	>99,9%	0,25	[93]
Полихлорированные дибензофураны	Genapol X-80, Brij-56	“ – “	80 – 99%	–	[94]
Антрацен, бензантрацен, бензфлуорантен, бензпирен, дибензантрацен	ТХ-114	“ – “	99%, (70)	–	[97]
Полиароматические углеводороды	Genapol X-80	ФЛ	79 – 99,9%, (135)	–	[4]
Фунгициды	ТХ-100	ВЭЖХ – ЭХД	99%, (75)	4 – 6	[100,101]
Напропамид, тиобендазол	Genapol X-150 Genapol X-80	ФЛ	>99,9%, (57–74)	14	[102,103]
Ароматические амины	ТХ-100	ВЭЖХ	>90%, (14 – 135)	–	[104,105]
Фосфорсодержащие пестициды (параоксон, метилпарафион, этилпарафион, фенилтрофион)	То же	ВЭЖХ – ЭХД	>95%, (40)	–	[108]

Примечание. R – степень извлечения, К – коэффициент концентрирования, ЭХД – электрохимическое детектирование.

Разделение и концентрирование биоматериалов

Мицеллярная экстракция является также эффективным приемом разделения и очистки компонентов биологических жидкостей, в том числе и содержащих протеины [112, 113]. Как правило, гидрофобные протеины экстрагируются в мицеллярную фазу, а гидрофильные остаются в водном растворе [114]. Поскольку межфазное распределение биоматериалов определяется гидрофобностью составных частей, коэффициент

распределения биологических веществ в системе вода – фаза НПАВ может применяться для оценки лиофильности фракций биоматериалов [115].

Мицеллярная экстракция фазами НПАВ является наиболее чувствительным, избирательным и экспрессным методом разделения гидрофобных и гидрофильных биоматериалов при анализе большого количества образцов [4]. Ряд методик биологической или биохимической очистки протеинов с использованием мицеллярной экстракции приняты как стандартные. Необходимым требованием пригодности НПАВ для таких методик является возможность достигать низких значений T_m [112, 116]. Характерным примером использования мицеллярной экстракции в биоаналитической химии является методика очистки мембранно-связанной холестерол-оксидазы. Авторы [117] достигли 160-кратной степени очистки препарата с выходом 80%. Разработанная схема рециклизации НПАВ на стадии мицеллярно-экстракционного концентрирования может применяться и для других объектов.

Трехступенчатая мицеллярно-экстракционная методика использована для извлечения 99% эндотоксина из протеиновых препаратов [114]. Она эффективна и при работе с большим количеством белка (200 – 500 мг). Мицеллярная экстракция цианобактериальных токсических веществ (микроцистинов) из природных вод описана в [118].

В [119] была применена мицеллярная экстракция для извлечения меченых ганглиосидов из культивированных церебральных нейронов крыс. Метод мицеллярной экстракции обеспечивал такую же эффективность разделения, как и экстракция органическими растворителями, но оказался более экспрессным. В [120] разработан простой и экспрессный одностадийный метод мицеллярно-экстракционного извлечения протеиназы-3 из азурофильных гранул. При использовании для экстракции Triton X-114 ген *borrelia haemolysin bly A* может быть выделен из *E. coli* в одну стадию [121].

Мицеллярная экстракция фазами Genapol X-80 использована для извлечения витаминов А и Е из крови [122]. Авторы [99] достигли 75-кратного концентрирования витаминов К, Е и А из водных растворов. Методика спектрофотометрического определения витамина К₃ и 1,4-нафтохинона с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием описана в [123].

Мицеллярная экстракция также является удобной альтернативой хроматографической очистке и разделению растительных протеинов. При этом мешающее влияние хлорофиллов и фенольных соединений устраняется [116]. В частности, добавки НПАВ препятствуют взаимодействию фенолов с определяемыми энзимами.

Цвиттер-ионные ПАВ C₉-APSO₄ и C₁₆-APSO₄ использованы для мицеллярно-экстракционного извлечения стероидных гормонов эстриола, β-эстрадиола, эстрона и прогестерона из цитохрома С [124]. Это обеспе-

чивало высокие коэффициенты концентрирования микрокомпонентов (26 – 45) и возможность применения фотометрического детектирования при ВЭЖХ-определении гормонов. Дополнительным преимуществом использования цвиттер-ионных ПАВ является их способность к фазовому расслоению при низкой температуре [5].

Перспективным также является применение для мицеллярной экстракции смесей алкилглюкозидных ПАВ и водорастворимых полимеров, таких, как декстран или полиэтиленгликоль [112, 113]. Температура помутнения ПАВ данного типа довольно высокая, однако в присутствии полимеров она снижается вплоть до 0°C и ускоряет процесс разделения фаз [125]. Кроме этого, использование октил- β -D-глюкозида, в отличие от традиционных НПАВ, обеспечивает стабильность протеинов при проведении анализа [112, 113].

Использование октил- β -D-глюкозида в комбинации с полиэтиленгликолем или декстраном позволило количественно экстрагировать из водного раствора цитохром P450 и цитохром b_5 [125]. Однако замена водорастворимого полимера на диэтиламиноэтилдекстран приводила к извлечению только цитохрома P450, а цитохром b_5 оставался в водной фазе. Так же при использовании смеси Triton X-114 и анионного декстрансульфата достигались 10-кратная очистка и 90%-ное извлечение цитохрома b_5 .

Перспективный подход к применению мицеллярной экстракции предложен в [126]. Он основан на переходе гидрофильных биомолекул в разбавленную водную фазу (с низким содержанием НПАВ). Методика использована для экстракции НПАВ $C_{10}E_4$ и C_8 -лецитина [126], кроме того она позволила разделить вирусы (бактериофаги) и водорастворимые протеины [127, 128].

Экспериментальные особенности мицеллярно-экстракционного концентрирования микрокомпонентов

Техника выполнения мицеллярной экстракции при температуре помутнения довольно проста. Неионное или цвиттер-ионное ПАВ прибавляют к водному раствору, который содержит определяемый компонент; полученный раствор нагревают (в случае НПАВ) или охлаждают (при использовании цвиттер-ионных ПАВ) до температуры помутнения, при которой происходит расслоение фаз. В зависимости от плотности мицеллярной фазы она может составлять верхний или нижний слой. В большинстве случаев мицеллярная фаза ПАВ находится в жидком состоянии и имеет высокую вязкость [4, 5]. Для уменьшения вязкости фазы при проведении дальнейшего определения микрокомпонентов ее можно разбавлять водой, метанолом, этанолом, ацетонитрилом, водным раствором других ПАВ [48, 124, 129].

В большинстве случаев эффективность мицеллярной экстракции с повышением концентрации НП АВ в исходном растворе возрастает [96, 108]. Степень извлечения и коэффициенты концентрирования повышаются с ростом равновесной температуры фазового расслоения [48, 96, 110]. Продолжительность установления равновесия при повышенной температуре также может влиять на получаемые результаты [94, 110]. При этом исходная концентрация определяемых веществ, как правило, не влияет на степень их извлечения [48, 99].

Мицеллярная фаза НП АВ (исходная или разбавленная) хорошо совмещается с обычными носителями в проточно-инжекционном анализе [98] или водно-органическими и мицеллярными подвижными фазами в методе ВЭЖХ [130].

При проведении мицеллярно-экстракционного концентрирования следует выбирать ПАВ с приемлемой температурой помутнения. Использование НП АВ с высоким значением T_n может приводить к разрушению лабильных микрокомпонентов или реагентов. Необходимо также учитывать, что снижение температуры на стадии центрифугирования (при необходимости таковой) может отразиться на полноте извлечения микрокомпонента в мицеллярную фазу. Как правило, центрифугирование или "свободное" формирование фаз проводят при температуре, которая выше температуры помутнения [96].

Следует учитывать мешающее влияние оксиэтилированных НП АВ на основе алкилфенолов при ВЭЖХ-определениях с фотометрическим или люминесцентным детектированием [97, 108]. Проблема обычно решается применением неароматических полиоксиэтилированных спиртов [93]. Вследствие электрохимической инертности большинства НП АВ хорошие результаты дает также электрохимическое детектирование [108].

Очень эффективным оказалось применение мицеллярно-экстракционного концентрирования металлов в комбинации с атомно-абсорбционной спектроскопией [82, 83]. НП АВ уменьшают поверхностное натяжение растворов и увеличивают дисперсность капель аэрозоля, который подается в пламя спектрометра. В ряде случаев это приводит к дополнительному увеличению чувствительности определения.

При использовании органических реагентов для мицеллярной экстракции ионов металлов следует также учитывать возможность модифицирующего действия "организованных" сред ПАВ на аналитические формы, которое обычно обеспечивает увеличение чувствительности, селективности, надежности комбинированных мицеллярно-экстракционных методик [31].

Выводы. Таким образом, проведенный анализ литературы показал, что мицеллярная экстракция фазами НП АВ при температуре помутнения является перспективным методом концентрирования и разделения

микрокомпонентов при контроле загрязнения окружающей среды и анализе продуктов питания, биологических материалов и других объектов. Однако поиск новых и усовершенствование известных мицеллярно-экстракционных систем, а также изучение закономерностей экстракционных процессов остаются актуальными задачами.

Резюме. Викладено основні принципи міцеллярно-екстракційного концентрування мікрокомпонентів, узагальнені основні дані по фазовому розшаруванню у розчинах неіонних поверхнево-активних речовин, систематизовані та проаналізовані наявні в літературі результати по використанню міцеллярної екстракції для концентрування та розділення іонів металів, органічних токсикантів та біологічно-активних речовин.

N.F. Kushevskaya, A.M. Gorbachevskiy, V.O. Doroschuk, S.A. Kulichenko

CLOUD POINT PRECONCENTRATING OF MICRO-ADMIXTURES BY NON-IONIC SURFACTANT-RICH PHASES

Summary

The main principles of the cloud point preconcentrating of micro-admixtures by the non-ionic surfactant-rich phases are described in the review. The general data concerning the application of the cloud point extraction for the preconcentrating and separation of metal ions, organic compounds and biomolecules are presented.

1. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
2. *Москвин Л.Н., Царицына Л.Г.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
3. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, №10. – С. 1018 – 1028.
4. *Quina F.H., Hinze W.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – **38**, N11. – P. 4150 – 4168.
5. *Hinze W.L., Pramauro E.* // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – **24**, N2. – P. 133 – 177.
6. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Пер. с нем. – М.: Химия, 1982. – 752 с.
7. *Поверхностно-активные вещества и композиции: Справочник* / Под ред. М.Ю.Плетнева. – М.: ООО "Фирма Клавель", 2002. – 768 с.
8. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии* / Под ред. К. Миттела. – М.: Мир, 1980. – 597 с.

9. *Huibers P.D.T., Shah D.O., Katritzky A.R.* // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – **193**, N1. – P. 132 – 136.
10. *Alami E., Van Os N.M., Rupert L.A.M., De Jong B., Kerkhof F.J.M., Zana R.* // Ibid. – 1993. – **160**, N1. – P. 205 – 208.
11. *Inoue T., Ohmura H., Murata D.* // Ibid. – 2003. – **258**, N1. – P. 374 – 382.
12. *Shiloach A., Blankschtein D.* // Langmuir. – 1998. – **14**, N7. – P. 1618 – 1636.
13. *Sarmoria C., Puvvada S., Blankchtein D.* // Ibid. – 1992. – **8**, N11. – P. 2690 – 2697.
14. *Zoeller N.J., Shiloach A., Blankschtein D.* // CHEMTECH. – 1996. – **26**, N3. – P. 24 – 31.
15. *Huang Y.X., Thurston G.M., Blankschtein D., Benedek G.B.* // J. Chem. Phys. – 1990. – **92**, N3. – P. 1956 – 1962.
16. *Puvvada S., Blankschtein D.* // Ibid. – 1990. – **92**, N6. – P. 3710 – 3724.
17. *Куличенко С.А., Дороцюк В.О.* // Вісн. Київ. ун-ту, Хімія. – 2002. – Вип. 38. – С. 20 – 24.
18. *Куличенко С.А., Дороцюк В.А.* // Укр. хім. журн. – 2002. – **68**, №6. – С. 91 – 96.
19. *Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O.* // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – **291**, N1. – P. 251 – 255.
20. *Куличенко С.А., Дороцюк В.А.* // Журн. общей химии – 2003. – **73**, №6. – С. 909 – 913.
21. *Чарыков А.К., Осипов Н.Н.* Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Л.: Химия, 1991. – 240 с.
22. *Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A.* // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – **299**, N1. – P. 403 – 409.
23. *Marszall L.* // Colloids and Surfaces. – 1987. – **25**, N2/4. – P. 279 – 285.
24. *Gu T., Galera-Gymez P. A.* // Ibid. – 1995. – **104**, N2/3. – P. 307 – 312.
25. *Куличенко С.А., Дороцюк В.А.* // Укр. хім. журн. – 2003. – **69**, №1. – С. 15 – 19.
26. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии – 2000. – **55**, №7. – С. 679.
27. *Назаренко А.Ю., Тананайко М.М., Тодрадзе Г.А.* // Докл. АН УССР. – 1983. – №11. – С. 48 – 50.
28. *Плетнев Ю.М.* // Коллоид. журн. – 1987. – **49**. – С. 184 – 188.
29. *Плетнев Ю.М.* // Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия. – 1991. – С. 60 – 82.
30. *Yu L.-J., Zhao G.-X.* // J. Colloid Interface Sci. – 1993. – **156**, N1. – P. 325 – 328.
31. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества – М.: Наука, 1991. – 251 с.
32. *Sahakaro K., Chaibundit C., Kaligradaki Z., Shao-Min M., Heatley F., Booth C. et al.* // Eur. Polymer J. – 2000. – **36**, N 9. – P. 1835 – 1842.
33. *Desai P.R., Jain N. J., Bahadur P.* // Colloids and Surfaces, A. – 2002. – **197**, N 1/3. – P. 19 – 26.
34. *Zhilong W., Fengsheng Z., Daotang L.* // Ibid. – 2003. – **216**, N 1/3. – P. 207 – 214.
35. *Materna K., Szymanowski J.* // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – **255**, N 1. – P. 195 – 201.
36. *Materna K., Milosz I., Miesiac I., Cote G., Szymanowski J.* // Environ. Sci. and Technol. – 2001. – **35**, N 11. – P. 2341 – 2346.

37. *Szymanowski J., Apostoluk W.* // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – **228**, N 1. – P. 178 – 181.
38. *Беширова О.І., Дорошук В.О., Куліченко С.А.* // Вісн. Київ. ун-ту, Хімія. – 2006. – Вип. 43. – С. 3 – 41.
39. *Дорошук В.А.* // Автореф. дис... канд. хим. наук. – Киев, 2003. – 18 с.
40. *Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A.* // Talanta. – 2004. – **64**, N4. – P. 853 – 856.
41. *Sabljiж A.* // Environ. Sci. and Technol. – 1987. – **21**, N4. – P. 358 – 366.
42. *Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M., Romero B. E., Garcia S. S.* // J. Anal. Atom. Spectrom. – 1996. – **11**, N1. – P. 37 – 41.
43. *Oliveros M.C.C., de Blas O.J., Pavon J.L.P., Cordero B.M.* // Ibid. – 1998. – **13**, N6. – P. 547 – 550.
44. *Watanabe H., Yamagucii N., Tanaka H.* // Bunseki kagaku. – 1979. – **28**, N6. – P. 366 – 370. – РЖ Химия, 1979, 20Г75.
45. *Tang A., Jiang B., Yan X.* // Anal. Chim. Acta. – 2004. – **507**, N2. – P. 203 – 208.
46. *Chen G., Teo K.C.* // Ibid. – 2001. – **450**, N2/3. – P. 215 – 222.
47. *Chen G., Teo K.C.* // Ibid. – 2001. – **434**, N4. – P. 325 – 330.
48. *Wuilloud G.M., Wuilloud R.G., Silva M.F., Olsina R.A., Martinez L.D.* // Spectrochim. Acta, B. – 2002. – **57**, N2. – P. 364 – 374.
49. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 228 с.
50. *Ortega C., Cerutti S., Olsina R.A., Martinez L.D., Silva M.F.* // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2004. – **36**, N4. – P. 721 – 277.
51. *Wuilloud G.M., de Wuilloud J.C.A., Wuilloud R.G., Silva M.F., Olsina R.A., Martinez L.D.* // Talanta. – 2002. – **58**, N4. – P. 619 – 627.
52. *Silva M. F., Fernandez L., Olsina R.A., Stacchiola D.* // Anal. Chim. Acta. – 1997. – **342**, N2/3. – P. 229 – 238.
53. *Maranhao T., Borges D., da Veiga M., Curtius A.* // Spectrochim. Acta, B. – 2005. – **60**, N5. – P. 667 – 672.
54. *Coelho L., Arruda M.* // Ibid – 2005. – **60**, N5. – P. 743 – 748.
55. *Manzoori J.L., Karim-Nezhad G.* // Anal. Chim. Acta. – 2004. – **521**, N2. – P. 173 – 177.
56. *Xiao S.M., Chen J.R., Shen Y.Q.* // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. – 2006. – **26**, N5. – P. 955 – 958.
57. *Manzoori J.L., Karim-Nezhad G.* // Anal. Chim. Acta. – 2003. – **484**, N2. – P. 155 – 161.
58. *da Silva M.A.M., Frescura V.L., Curtius A.J.* // Spectrochim. Acta., B. – 2001. – **56**, N10. – P. 1941 – 1949.
59. *Yu L.P.* // J. Agric. Food. Chem. – 2005. – **53**, N25. – P. 9656-9662.
60. *Donati G.L., Nascentes C.C., Nogueira A., Arruda M., Nybrega J.* // Microchem. J. – 2006. – **82**, N2. – P. 189 – 195.
61. *Li Y., Hu B., Jiang Z.* // Anal. Chim. Acta. – 2006. – **576**, N2. – P. 207 – 214.
62. *Ohashi A., Ito H., Kanai H., Imura H., Ohashi K.* // Talanta. – 2005. – **65**, N2. – P. 525 – 530.
63. *Paleologos E.K., Koupparis M.A., Karayannis M.I., Veltsistas P.G.* // Anal. Chem. – 2001. – **73**, N18. – P. 4428 – 4433.
64. *Shariati S., Yamini Y.* // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – **298**, N1. – P. 419 – 425.

65. Wang C., Martin D.F., Martin B.B. // J. Environ. Sci. Health A. – 1999. – **34**, N4. – P. 705 – 711.
66. Shemirani F., Nader Shokoufi N. // Anal. Chim. Acta. – 2006. – **577**, N2. – P. 238 – 243.
67. Bezerra M.A., Conceicao A.L., Ferreira S.L. // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – **378**, N3. – P. 798 – 803.
68. Teo K.C., Chen J. // Analyst. – 2001. – **126**, N4. – P. 534 – 537.
69. Safavi A., Abdollahi H., Hormozi Nezhad M.R., Kamali R. // Spectrochim. Acta. – 2004. – **60**, N12. – P. 2897 – 2901.
70. Chen J., Xiao S., Wu X., Fang K., Liu W. // Talanta. – 2005. – **67**, N5. – P. 992 – 996.
71. Chen B., Hu B., He M. // Rapid. Commun. Mass. Spectrom. – 2006. – **20**, N19. – P. 2894 – 900.
72. Tang A., Ding G., Yan X. // Talanta. – 2005. – **67**, N5. – P. 942 – 946.
73. Garrido M., Di Nezio M.S., Lista A.G., Palomeque M., Fernandez Band B.S. // Anal. Chim. Acta. – 2004. – **502**, N2. – P. 173 – 177.
74. Tang A., Jiang D., Jiang Y., Wang S., Yan X. // J. Chromatogr. – 2004. – **1036**, N2. – P. 183 – 188.
75. Farajzadeh M.A., Fallahi M.R. // Anal. Sci. – 2006. – **22**, N4. – P. 635 – 639.
76. Tabrizi A. // Food. Chem. – 2007. – **100**, N4. – P. 1698 – 1703.
77. De Jong N., Draye M., Favre-Rügüillon A., LeBuzit G. et al // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – **291**, N1. – P. 303 – 306.
78. Куличенко С.А., Дороцук В.А., Ищенко В.Б. // Химия и технология воды. – 2002. – **24**, №3. – С. 248 – 256.
79. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // Talanta. – 2003. – **59**, N4. – P. 767 – 773.
80. Куличенко С.А., Дороцук В.А. // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, №6. – С. 586 – 590.
81. Дороцук В.А., Куличенко С.А. // Там же – 2005. – **60**, №5. – С. 458 – 463.
82. Boyukbayram A.E., Volkan M. // Spectrochim. Acta. – **55**, N7. – P. 1071 – 1078.
83. Sombra L., Luconi M., Silva M.F., Olsina R.A., Fernandez L. // Analyst. – 2001. – **126**, N7. – P. 1172 – 1176.
84. Дороцук В.А., Куличенко С.А. // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, N3. – С. 251-259.
85. Mustafina A., Listratova J., Burilov A., Knyazeva I. et al. // Talanta. – 2006. – **68**, N3. – P. 863 – 868.
86. Tanaka H., Watanabe H. // Bunseki kagaku. – 1978. – **27**, N3. – P. 189 – 191. – РЖ Химия, 1978, 18Г263
87. Tagashira S., Murakami Y., Nishiyama M., Narada N., Sasaki Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1996. – **69**, N6. – P. 3195 – 3199.
88. Koshima H., Ohishi H. // J. Chem. Soc. Jap., Cem. and Ind. Cem. – 1986. – N7. – P. 889 – 893. – РЖ Химия, 1987, 1В266
89. Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M. // Anal. Chem. – 1994. – **66**, N6. – P. 874 – 881.
90. Padryn Sanz C., Sosa Ferrera Z., Santana Rodriguez J. J. // Anal. Chim. Acta. – 2002. – **470**, N2. – P. 205 – 214.
91. Froschl B., Stangl G., Niessner R. // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – **357**, N6. – P. 743 – 746.

92. *Fernandez A.E., Sosa Ferrera Z., Santana Rodriguez J.J.* // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – **358**, N2. – P. 145 – 155.
93. *Frankewich R.P., Hinze W.L.* // *Anal. Chem.* – 1994. – **66**, N7. – P. 944 – 954.
94. *Fernandez A.E., Ferrera Z.S., Rodriguez J. J. S.* // *Analyst.* – 1999. – **124**, N4. – P. 487 – 491.
95. *Delgado B., Pino V., Ayala J.H., Gonzalez V., Afonso A.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – **518**, N1/2. – P. 165 – 172.
96. *Sirimanne S.R., Barr J.R., Patterson D.G., Ma L.* // *Anal. Chem.* – 1996. – **68**, N9. – P. 1556 – 1560.
97. *Ferrera R., Beltrana J.L., Guiterasa J.* // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – **330**, N2/3. – P. 199 – 206.
98. *Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D.* // *J. Chromatogr., A.* – 2002. – **962**, N1/2. – P. 1 – 8.
99. *Cordero B.M., Perez Pavon J.L., Pinto C.G., Laespada M.E.* // *Talanta.* – 1993. – **40**, N11. – P. 1703 – 1710.
100. *Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Moreno-Cordero B., Perez-Pavon J. L., Garcia-Pinto C., Fernandez Laespada E.* // *J. Chromatogr., A.* – 2000. – **902**, N 1. – P. 251 – 265.
101. *Martinez R.C., Gonzalo E.R., Jimenez M.G., Pinto C.G., Perez Pavon J.L., Mendez J.H.* // *Ibid* – 1996. – **754**, N1/2. – P. 85 – 96.
102. *Stangl G., Weller M.G., Niessner R.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1995. – **351**, N2/3. – P. 301 – 304.
103. *Stangl G., Niessner R.* // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 1995. – **58**. – P. 15 – 22.
104. *Wu Y.C., Huang S.D.* // *Analyst.* – 1998. – **123**, N7. – P. 1535 – 1539.
105. *Wu Y.C., Huang S.D.* // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – **373**, N2/3. – P. 197 – 206.
106. *Du M., Wu W., Ercal N., Ma Y.* // *J. Chromatogr.* – 2004. – **803**, N2. – P. 321 – 329.
107. *Paleologos E.K., Chytiri S.D., Savvaidis I.N., Kontominas M.G.* // *Ibid.* – 2003. – **1010**, N2. – P. 217 – 224.
108. *Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M.* // *Anal. Chem.* – 1995. – **67**, N15. – P. 2606 – 2612.
109. *Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Dominguez-Alvarez J., Garcia Pinto C., Hernandez-Mendez J.* // *J. Chromatogr.* – 2003. – **1005**, N1/2. – P. 23 – 34.
110. *Revia R.L., Makharadze G.A.* // *Talanta.* – 1999. – **48**, N2. – P. 409 – 413.
111. *Tatara E., Materna K., Schaadt A, Bart H.J., Szymanowski J.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – **39**, N9. – P. 3110 – 3115.
112. *Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H.* // *Trends. Anal. Chem.* – 1995. – **14**, N5. – P. 213 – 217.
113. *Tani H., Kamidate T., Watanabe H.* // *J. Chromatogr.* – 1997. – **780**, N1/2. – P. 229 – 241.
114. *Liu S., Tobias R., McClure S., Styba G., Shi Q., Jackowski G.* // *Clin. Biochem.* – 1997. – **30**, N6. – P. 455 – 463.
115. *Justice J.M., Murtagh J.J., Moss J., Vaughan M.* // *J. Biol. Chem.* – 1995. – **270**, N30. – P. 17970 – 17976.
116. *Tani H., Kamidate T., Watanabe H.* // *Anal. Sci.* – 1998. – **14**, N5. – P. 875 – 888.
117. *Minuth T., Thommes J., Kula M.R.* // *J. Biotechnol.* – 1995. – **38**, N1. – P. 151 – 156.

118. *Man B.K., Lam M.H., Lam P.K., Wu R.S., Shaw G.* // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – **36**, N18. – P. 3985 – 3990.
119. *Schwarz A., Terstappen G.C., Futerman A.H.* // Anal. Biochem. – 1997. – **254**, N2. – P. 221 – 225.
120. *Heegaard N.H., Jakobsen D.R., Klattschou D.* // Ibid. – 1997. – **253**, N2. – P. 259 – 262.
121. *Guina T., Oliver D.B.* // Mol. Microbiol. – 1997. – **24**, N6. – P. 1201 – 1213.
122. *Sirimanne S.R., Patterson D.G., Ma J.L., Justice J. B.* // J. Chromatogr., B. – 1998. – **716**, N12. – P. 129 – 137.
123. *Abdollahi H., Bagheri L.* // Anal. Chim. Acta. – 2004. – **514**, N2. – P. 211 – 218.
124. *Saitoh T., Hinze W.L.* // Anal. Chem. – 1991. – **63**, N 21. – P. 2520 – 2525.
125. *Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Kamataki T., Watanabe H.* // Anal. Sci. – 1994. – **10**, N2. – P. 299 – 305.
126. *Liu C., Kamei D.T., King J.A., Wang D.I.C., Blankschtein D.* // J. Chromatogr. – 1998. – **711**, N1/2. – P. 127 – 38.
127. *Hacker J.K., Hardy J.L.* // Virology. – 1997. – **235**, N1. – P. 40 – 47.
128. *de Turenne-Tessier M., Jolicoeur P., Ooka T.* // Virus Res. – 1997. – **52**, N1. – P. 73 – 85.
129. *Liu Z., Sam P., Sirimanne S.R., McClure P. C., Grainger J., Patterson D.G.* // J. Chromatogr. – 1994. – **673**, N1. – P. 125 – 132.
130. *Pino V., Ayala J.H., Afonso A.M., Gonzalez V.* // Ibid. – 2000. – **869**, N2. – P. 515 – 522.

Ин-т коллоид. и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины;
Нац. ун-т им. Т. Шевченко,
г. Киев

Поступила 11.04.2007