

М. Г. Щербина, А. В. Легенчук, С. А. Куличенко

Рентгенофлуоресцентное определение молибдена в мицеллярных экстрактах на основе катионного ПАВ

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Н. Зайцевым)

Показана возможность рационального сочетания мицеллярно-экстракционного концентрирования катионными фазами ПАВ с рентгенофлуоресцентным методом. Оптимизированы условия получения жидких компактных фаз, обеспечивающих высокие коэффициенты концентрирования и отвечающих конструктивным требованиям прибора. Изучено влияние агрегатного состояния мицеллярных фаз на интенсивность сигнала и чувствительность рентгенофлуоресцентного анализа. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения молибдена с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в катионоактивную фазу в виде комплекса с бромпиригалловым красным.

Мицеллярно-экстракционное концентрирование в фазы ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) интенсивно развивается в последние годы [1–3]. Фазообразование в растворах ионных ПАВ наблюдается при охлаждении (ниже температуры Крафта) [4], поэтому такие фазы удобны при анализе лабильных биообъектов и легкогидролизующих ионов металлов. Фазовое расслоение в растворах ионных ПАВ наблюдается также в присутствии электролитов [5] и органических модификаторов [6]. Добавки электролитов способствуют формированию в растворах обильных твердых осадков. Однако для извлечения микрокомпонентов использовать такие осадки нецелесообразно, поскольку предельные значения коэффициентов абсолютного концентрирования не достигаются.

Из всего многообразия органических добавок, испытанных для регулирования условий фазообразования, наиболее перспективными представляются соединения кислотной природы. Салициловая кислота (H_2Sal) является наиболее эффективной модифицирующей добавкой и способствует формированию при комнатной температуре компактных жидких фаз [7], технологически удобных и обеспечивающих высокие показатели концентрирования [8]. Кроме того, применение фаз на основе ионных ПАВ повышает избирательность концентрирования микрокомпонентов за счет совместного проявления гидрофобных и электростатических взаимодействий между принимающей фазой и субстратом.

Ионные фазы ПАВ хорошо сочетаются с физико-химическими методами анализа; в частности флуориметрическим [9], спектрофотометрическим [10], атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС) [11] и высокоэффективной жидкостной хроматографии [12]. При этом избирательность и чувствительность соответствующих гибридных методик анализа увеличивается не только за счет концентрирования, но также вследствие рациональной модификации аналитической формы.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — быстрый, селективный, неdestructивный и точный метод, используемый для качественного и количественного определения элементов от натрия до урана главным образом в твердых образцах. Однако данные о применении мицеллярной экстракции с рентгенофлуоресцентным определением микрокомпонентов отсутствуют. Поэтому цель наших исследований заключалась в изучении возможности со-

четания модифицированных салициловой кислотой жидких мицеллярных фаз катионного ПАВ с РФА. В качестве модельного анализа были использованы соединения молибдена, мониторинг содержания которого в разных объектах является рутинной аналитической задачей.

Объекты и методы исследования. Среди катионных ПАВ в аналитической практике наибольшее распространение получил цетилпиридиний хлорид (ЦПХ). В ходе работы использовали ЦПХ фирмы “Merck” (содержание основного вещества >99%), салициловую кислоту “ч. д. а.”. Рабочие растворы ЦПХ и салициловой кислоты готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде.

Молибден извлекали в мицеллярную фазу ЦПХ в виде комплекса с бромопирогаллоловым красным (БПК) квалификации “ч. д. а.”. Готовили основной раствор молибдена (концентрация $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л), растворяя молибдат аммония “ч. д. а.” в дистиллированной воде. Точное содержание молибдена в молибдате аммония устанавливали путем прокаливания до MoO_3 [13].

Рентгенофлуоресцентное определение проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора “ElvaX”. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра на приборе “рН-340” со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Методика мицеллярно-экстракционного концентрирования. Водные растворы ЦПХ, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 50/100 мл, которые закрепляли в штативе и опускали в водяную баню. Растворы постепенно нагревали до гомогенизации системы, а затем охлаждали до комнатной температуры. После полного фазового разделения водную фазу отделяли декантацией.

Результаты и их обсуждение. При охлаждении индивидуальных растворов ЦПХ образовался кристаллический осадок, объем которого с ростом содержания ПАВ увеличивался. Добавки салициловой кислоты в кислые растворы ЦПХ ($\text{pH} < 2$) способствовали формированию жидкой компактной мицеллярной фазы. При больших значениях рН отмечалось присутствие салициловой кислоты в диссоциированной форме и образование с катионом цетилпиридиния малорастворимого ионного ассоциата.

Предварительными исследованиями показано, что комплекс молибдена с БПК количественно извлекался катионоактивной фазой. При этом стабильный и воспроизводимый аналитический сигнал рентгенофлуоресцентного измерения достигался при использовании не менее 2 мл жидкой пробы. С учетом этих конструктивных ограничений прибора были оптимизированы условия получения компактных мицеллярных фаз ЦПХ. В ходе эксперимента измеряли соотношение объемов исходной пробы ($V_{\text{исх}}$) и формирующейся в присутствии салициловой кислоты мицеллярной фазы ($V_{\text{мф}}$) ЦПХ, что отвечает коэффициенту абсолютного концентрирования (K), а также оценивали агрегатное состояние полученных фаз. Влияние агрегатного состояния мицеллярной фазы на ее объем демонстрирует табл. 1.

Жидкая мицеллярная фаза, обеспечивающая высокие коэффициенты концентрирования и отвечающая конструктивным требованиям прибора, реализуется в системе при концентрациях $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0,01$ моль/л. При концентрировании из объема 50 мл реализуется 25-кратное сжатие пробы, а при извлечении молибдена из объема 100 мл — коэффициент концентрирования вдвое выше. Именно эту систему использовали в нашей дальнейшей работе.

Интересно было изучить влияние агрегатного состояния мицеллярных фаз ЦПХ на аналитический сигнал молибдена при рентгенофлуоресцентном измерении. Так, образующиеся при охлаждении системы ЦПХ- H_2Sal кристаллические фазы при комнатной температуре

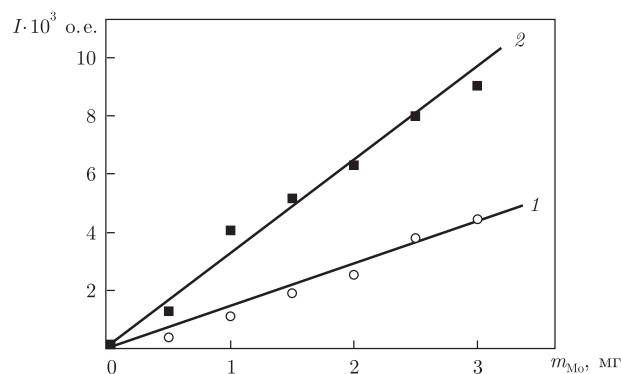


Рис. 1. Градуировочный график рентгенофлуоресцентного определения молибдена в жидкой (1) и высушенной (2) мицеллярной фазе ЦПХ. $C_{ЦПХ} = 0,01$ моль/л; $C_{H_2Sal} = 0,01$ моль/л; $C_{БПК} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

нестабильны и, как следствие, для целей концентрирования малопригодны. С другой стороны, жидкие мицеллярные фазы на основе ЦПХ формируются при комнатной температуре и обеспечивают высокую степень извлечения субстратов. В работе сопоставили интенсивность сигнала рентгенофлуоресцентного определения молибдена в жидкой мицеллярной фазе, а также в аналогичной фазе, высушенной досуха в сушильном шкафу при 100 °С.

Интенсивность сигнала и чувствительность рентгенофлуоресцентного определения молибдена в высушенной мицеллярной фазе выше, чем в жидкой (рис. 1). Однако высушивание фазы занимает 2–3 ч, что существенно увеличивает время анализа. Кроме того, контроль дисперсности и толщины слоя твердой пробы затруднен, что непосредственно влияет на точность анализа. Несмотря на некоторую потерю чувствительности определения жидкие фазы в качестве мицеллярного коллектора более предпочтительны.

Оптимальные условия концентрирования применили для разработки методики рентгенофлуоресцентного определения молибдена с предварительным мицеллярно-экстракционным извлечением в катионную фазу ЦПХ.

Методика определения молибдена. В калиброванные мерные цилиндры емкостью 100 мл помещали 0,350 г ЦПХ, 0,238 г H_2Sal , 0,084 г БПК и аликвотные части анализируемого раствора молибдена. Добавляли азотную кислоту для создания показателя рН, равного 1,

Таблица 1

$V_{исх}$, мл	$C_{ЦПХ}$, моль/л	C_{H_2Sal} , моль/л	$V_{мф}$, мл	K	Агрегатное состояние фазы
50	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10	5	К*
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,01	50	1	К
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1	50	Ж**
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	50	1	К
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2	25	Ж
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	10	5	Ж
100	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10	10	К
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1	100	Ж
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2	50	Ж
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	10	10	Ж
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	4	25	Ж

* Кристаллическая фаза; ** жидкая фаза.

доводили дистиллированной водой до 100 мл и перемешивали раствор на магнитной мешалке при нагревании до 40 °С до полного растворения компонентов. После этого систему постепенно охлаждали, а полученные мицеллярные фазы объемом 2 мл переносили в кювету для РФА и измеряли аналитический сигнал молибдена.

Построение градуировочного графика проводили аналогичным методом: добавление рассчитанных количеств основного раствора молибдена.

Методика была проверена анализом модельных растворов с известным содержанием молибдена. Результаты определения молибдена в модельных растворах представлены в табл. 2. Данные табл. 2 показывают достаточную правильность и точность результатов определения молибдена. Разработанная методика была апробирована при анализе молибденсодержащих поливитаминов “Супрадин” и “Теравит антистресс”.

Методика определения молибдена в поливитаминах. В ступке растирали 8 таблеток и переносили полученный порошок в стакан (150 мл), добавляли 80 мл 0,1 н. HNO₃ и растворяли при перемешивании на магнитной мешалке при нагревании до ~70 °С. Полученную смесь фильтровали через бумажный фильтр в мерный цилиндр на 100 мл. В фильтрат добавляли 0,350 г ЦПХ, 0,238 г H₂Sal, 0,084 г БПК, доводили до метки 0,1 н. HNO₃ и перемешивали на магнитной мешалке при нагревании до полного растворения компонентов. После этого прозрачный раствор постепенно охлаждали до полного разделения фаз и определяли молибден в мицеллярной фазе, согласно приведенной выше методике. Результаты определения молибдена в поливитаминах “Супрадин” и “Теравит антистресс” демонстрирует табл. 3. Данные табл. 3 показывают приемлемую правильность (подтверждается методом добавок) и точность разработанной методики. Правильность результатов, полученных по разработанной методике, была подтверждена также арбитражным атомно-абсорбционным методом [14]. В табл. 4 представлены данные анализа молибдена, содержащегося в 1-й таблетке поливитаминов.

Таким образом, результаты исследования показали возможность рационального сочетания мицеллярно-экстракционного концентрирования микрокомпонентов катионными фазами ПАВ с рентгенофлуоресцентным методом определения. Формирующие в присутствии салициловой кислоты жидкие мицеллярные фазы цетилпиридиний хлорида технологически удобны и обеспечивают достижение высоких коэффициентов концентрирования. Раз-

Таблица 2

Введено, мг	Найдено, мг	S _r
0,50	0,53 ± 0,09	0,072
1,0	1,0 ± 0,1	0,051
2,0	1,9 ± 0,2	0,046

Примечание. $n = 3$, $p = 0,95$.

Таблица 3

Поливитамины	Введено, мг	Найдено, мг	S _r
Супрадин	0	0,82 ± 0,15	0,072
	0,7	1,4 ± 0,2	0,051
	1,0	1,8 ± 0,2	0,044
Теравит антистресс	0	0,61 ± 0,10	0,063
	0,7	1,3 ± 0,2	0,048
	1,0	1,5 ± 0,2	0,053

Примечание. $n = 3$, $p = 0,95$.

Таблица 4

Результаты анализа	Супрадин		Теравит антистресс	
	Найдено, мг	Sr	Найдено, мг	Sr
Найдено по разработанной методике	0,10 ± 0,018	0,072	0,076 ± 0,012	0,063
Найдено ААС-методом	0,10 ± 0,003	0,012	0,074 ± 0,0026	0,014
Задекларировано производителем	0,1	—	0,075	—

Примечание. $n = 3$, $p = 0,95$.

работана методика ренгенфлуоресцентного определения молибдена с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в мицеллярную фазу в виде комплекса с БПК. Методика апробирована при анализе поливитаминов “Супрадин” и “Теравит антистресс”.

1. *Stalikas C. D.* Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis // *Trends Anal. Chem.* – 2002. – **21**. – P. 343–355.
2. *Goto M., Momota A., Ono T.* DNA extraction by cationic reverse micelles // *J. Chem. Eng. J.* – 2004. – **37**, No 5. – P. 662–668.
3. *Jia G., Li L., Qiu J., Wang X. et al.* Determination of carbaryl and its metabolite 1-naphthol in water samples by fluorescence spectrophotometer after anionic surfactant micelle-mediated extraction with sodium dodecylsulfate // *Spectrochim. acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2007. – **67**, No 2. – P. 460–464.
4. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. – Москва: Наука, 1991. – 250 с.
5. *Kolesnikova E. N., Glukhareva N. A.* The influence of an electrolyte on micelle formation in aqueous solutions of sodium monoalkyl sulfosuccinates // *Rus. J. of Phys. Chem. A.* – 2009. – **83**, No 12. – P. 2322–2324.
6. *Roy B. K., Moulik S. P.* Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphile behaviors // *Colloids and Surfaces A.* – 2002. – **203**, No 1–3. – P. 155–166.
7. *Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорожук В.А.* Влияние природы, структуры и гидрофобности индуцирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X – 100 // *Доп. НАН України.* – 2008. – **8**. – С. 131–138.
8. *Kulichenko S. A., Starova V. S.* Phase separation in the sodium dodecylsulphate solutions in the presence of salicylic acid // *Chem. Papers.* – 2010. – **64**, No 1. – P. 98–105.
9. *Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорожук В.А.* Фазообразование в растворах додецилсульфата натрия в присутствии алифатических и ароматических спиртов // *Укр. хим. журн.* – 2009. – **75**, № 5./6. – С. 39–44.
10. *Goryacheva I. Yu., Shtykov S. N., Loginov A. S., Panteleeva I. V.* Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // *Anal. and Bioanal. Chem.* – 2005. – **382**, No 6. – P. 1413–1418.
11. *Xiaohong Z., Xiashi Z., Baosheng W.* Cloud point extraction for speciation analysis of inorganic tin in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2006. – **21**, No 2. – P. 192–196.
12. *Paleologos E. K., Giannakopoulos S. S., Zygoura P. D., Kontominas M. G.* Acid-induced phase separation of anionic surfactants for the extraction of 1, 4-dichlorobenzene from honey prior to liquid chromatography // *J. Agric. Food Chem.* – 2006. – **54**, No 15. – P. 5236–5240.
13. *Beiraghi A., Zarei A. R., Babaee S.* Cloud-point formation based on mixed micelles for the extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of beryllium in water samples // *Anal. Sci.* – 2007. – **23**, No 5. – P. 527–532.
14. *Коростелев П.П.* Приготовление стандартных растворов для химико-аналитических работ. – Москва: Наука, 1964. – 400 с.
15. *Sanfranc E., Abarca A., Sierra I., Marina M. L.* Determination of iron and molybdenum in a dietetic preparation by flame AAS after dry ashing // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2001. – **25**, No 1. – P. 103–108.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступило в редакцию 05.06.2011

М. Г. Щербина, О. В. Легенчук, С. А. Куличенко

Рентгенофлуоресцентне визначення молібдену в міцелярних екстрактах на основі катіонної ПАР

Показано можливість раціонального поєднання міцелярно-екстракційного концентрування катіонними фазами ПАР з рентгенофлуоресцентним методом. Оптимізовано умови отримання рідких компактних фаз, які забезпечують високі коефіцієнти концентрування і відповідають конструктивним вимогам приладу. Вивчено вплив агрегатного стану міцелярних фаз на інтенсивність сигналу і чутливість рентгенофлуоресцентного аналізу. Розроблено методику рентгенофлуоресцентного визначення молібдену з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у катіоноактивну фазу у вигляді комплексу з бромпірогалловим червоним.

M. G. Shcherbyna, A. V. Legenchuk, S. A. Kulichenko

X-ray fluorescence determination of molybdenum in micellar extracts based on a cationic surfactant

The possibility of a reasonable combination of the micellar extraction by cationic surfactant phases with the X-ray fluorescence method is shown. The conditions of the production of liquid compact phases, which ensures a high extraction coefficient and meets the requirements of the design unit, are optimized. The influence of the aggregate state of micellar phases on the signal intensity and the sensitivity of the X-ray fluorescence determination is studied. The procedure for X-ray fluorescence determination of molybdenum after the micellar extraction in the cation-active phase as a complex with brompyrogallol red is developed.