

21.10.97
-21.10.97

На правах рукописи

Колотыркина Ирина Яковлевна

**ПРОТОЧНО - ИНЖЕКЦИОННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА,
ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В МОРСКОЙ ВОДЕ**

02.00.02 - аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-1997

И.Я. Колотыркина

Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Научные руководители:

академик
ЗОЛОТОВ Ю.А.
кандидат химических наук
ШПИГУН Л.Р.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
ВАРШАЛ Г.М.

кандидат химических наук
ХОМУТОВА Е.Г.

Ведущая организация: Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Защита состоится "17" апреля 1997 г. в 10 час. 30 мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.59.01 в Институте геохимии
аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН по адресу:
117975, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Автореферат разослан "14" марта 1997 г.

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук

Корчемная

Корчемная Е.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. К числу экономически важных проблем современной морской геологии относится обнаружение и изучение гидротермального рудообразования в океане. Горячие источники, поступающие на поверхность океанического дна, испаряются с морской водой, образуя в придонных слоях водной толщи "плумы", которые характеризуются аномальными величинами гидрофизических и гидрохимических параметров. К известным химическим индикаторам гидротермальной активности относятся металлы железо-марганцевой группы. Проведение картирования гидротермальных полей с помощью этих индикаторов требует использования экспрессных аналитических методов, позволяющих получить ценные данные как по "фоновому", так и аномальному содержанию растворенных форм металлов в морской воде в реальном масштабе времени. Особенно актуальным в этом отношении представляется развитие проточных методов, в том числе проточно-инжекционного анализа (ПИА) с использованием различных детекторов. Методология ПИА позволяет реализовать в автоматическом режиме практически все стадии анализа воды с максимальной производительностью и воспроизводимостью результатов измерений.

Для океанографических исследований в судовых лабораториях большое значение приобретают методы проточно-инжекционной спектрофотометрии. Это обусловлено не только перечисленными преимуществами ПИА и известными достоинствами спектрофотометрических детекторов (доступность, портативность, надежность в работе, простота обслуживания, дешевизна), но и возможным образованием избирательных фотометрических реакций. Однако, до сих пор большее число публикаций в этой области посвящено определению анионов, в то время как методов определения переходных металлов в морской воде разработано мало. Прежде всего это объясняется чрезвычайными трудностями, связанными с поиском подходящих индикаторных реакций, позволяющих детектировать очень низкие концентрации отдельных металлов на фоне многокомпонентного состава морской воды. Единственным простым решением этой проблемы представляется использование высокочувствительных каталитических реакций, протекающих с участием следов определяемых металлов. Специфика гомогенных каталитических процессов в сочетании с преимуществами ПИА позволяет достичь аналитических характеристик, удовлетворяющих современным требованиям морской гидрохимии. В то же время во многих случаях возможно негативное влияние матрицы (макрокомпонентов) морской воды, ограничивающее реальные практические возможности большинства известных каталитических реакций. До начала наших исследований в этой области ПИА системы такого типа фактически не были использованы для анализа морской воды.

Настоящая работа выполнялась в течение 1986 - 1996 гг в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ ГЕОХИ имени И.Вернадского РАН (тема 2.20 6.3 раздела V "Создание

автоматизированной и прецизионной аппаратуры и систем для анализа веществ", номер государственной регистрации 01.86.0122007) и ИОНХ имени Н.С.Курнакова РАН (тема 2.17.3.1.25а "Разработка эффективных аналитических методов, в том числе проточно-инжекционных, электрохимических, спектрофотометрических и биологических для определения состава объектов окружающей среды, медицины и технологии", номер государственной регистрации 01.9.20000512).

Цель работы - создание проточно-инжекционных каталитических систем для спектрофотометрического определения микроколичеств марганца (II), железа (III) и кобальта (II) в морской воде. В основу разработок положено детальное исследование эффективности протекания гомогенных каталитических реакций окисления ряда ароматических аминов и о-диоксифенолов в зависимости от различных химических факторов и гидродинамических параметров ПИ системы.

Научная новизна. Получены экспериментальные данные, характеризующие каталитическую активность ионов Fe(III), Mn(II) и Co(II) при проведении фотометрических реакций окисления ряда ароматических аминов и о-диоксифенолов в различных режимах ПИА. На основе кинетических кривых, регистрирующих процесс протекания изученных реакций в присутствии металл-катализатора оценены условные константы скорости этих реакций в условиях эксперимента. Установлены зависимости высоты каталитического сигнала от основных химических факторов и гидродинамических параметров, имеющие решающее значение при конструировании схемы ПИА и оптимизации условий выполнения выбранных индикаторных реакций. Рассмотрено специфическое влияние матрицы морской воды на величину детектируемого каталитического сигнала.

Обнаружено, что ацетат-ионы оказывают активизирующее действие в каталитической реакции окисления п-фенилендиамина и его производных пероксидом водорода в присутствии железа(III).

Установлено, что значительно более высокая чувствительность определения кобальта (II) достигается в системах на основе реакции окисления органических субстратов пероксидом водорода в смеси двух реагентов (N,N'-диэтил-п-фенилендиамин - тайрон (пирокатехин). Обнаружено заметное усиление каталитического сигнала кобальта при pH 9 в присутствии макрокомпонентов морской воды, главным образом ионов кальция. Найдено, что максимальный каталитический эффект кобальта в реакции окисления смеси N,N'-диэтил-п-фенилендиамина и тайрона пероксидом водорода наблюдается в течение первых 15-30 с с момента начала реакции.

На основе оптимизации условий проявления каталитической активности Mn(II), Fe(III) и Co(II) в выбранных гомогенных каталитических реакциях разработаны ПИ методы прямого спектрофотометрического определения следовых количеств этих металлов в морской воде без предварительного отделения и концентрирования. Установлено, что при определении микроколичеств марганца

II) по каталитической реакции окисления N,N' -диэтиланилина периодат-ионами и железа (III) по реакции окисления N,N -диметил- p -фенилендиамин пероксидом водорода наиболее эффективной с точки зрения предела обнаружения, производительности и экономии расхода реагентов является схема обратного ПИА. оказаны возможности значительного снижения предела обнаружения марганца (II) и кобальта (II) до 0,01-2,0 мг/л в морской воде при использовании ПИ системы, включающей *on line* концентрирование металлов на микроколонке с сорбентом ДЭТАТА. Для селективного определения железа (III) в присутствии марганца (II) по каталитической реакции окисления p -фенетидина периодат-ионами предложена ПИ система с *on-line* разделением компонентов пробы на сорбенте ДЭТА.

Практическая значимость. Разработаны новые высокопроизводительные методики проточно-инжекционного спектрофотометрического определения ионов Mn(II), Fe(III) и Co(II) в морской воде и гидротермальных плюмах. Методики характеризуются высокой чувствительностью, широким диапазоном определяемых содержаний и хорошими метрологическими характеристиками. Пределы обнаружения Fe(III), Mn(II) и Co(II) в морской воде равны 1 - 70 мг/л; производительность составляет 20 - 60 час⁻¹ при объеме пробы 3 мл. Все методики удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экспресс-методам, выполняемым в реальном масштабе времени непосредственно на борту научно-исследовательского судна. Применение этих систем имеет важное значение для изучения вертикального распределения растворенных металлов в морской воде особенно при проведении картирования гидротермальных полей. Методики успешно использовались в шести экспедициях на НИС РАН и четырех экспедициях ИС Гавайского университета (США). На примере разработанной ПИ методики определения растворенного марганца в глубинной морской воде продемонстрированы возможности и преимущества ПИА как высокоэффективного поискового средства выявления гидротермальной активности на дне океана.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования каталитической активности Fe(III), Mn(II) и Co(II) в гомогенных реакциях окисления ароматических аминов и о-дихлорфенолов, протекающих в потоке растворов реагентов в режимах прямого и обратного ПИА.
2. Экспериментальные зависимости величины каталитического сигнала ионов металлов от основных химических факторов и гидродинамических параметров ПИ системы и выбор подходящих индикаторных реакций.
3. Результаты изучения каталитического сигнала кобальта (II) в системах на основе реакции окисления органических субстратов пероксидом водорода при совместном присутствии двух реагентов (N,N' -диэтил- p -фенилендиамин - тайрон, N' -диэтил- p -фенилендиамин - пирокатехин).
4. Схемы ПИА, обеспечивающие оптимальные условия детектирования каталитического сигнала на основе выбранных реакций.

5. Данные о характере влияния микроэлементов и макрокомпонентов морской воды на величину каталитического сигнала в условиях эксперимента.

6. Данные об использовании *on-line* сорбционного разделения и концентрирования ионов металлов в ПИ спектрофотометрических системах с каталитическим детектированием, включая предварительное концентрирование $Mn(II)$ и $Co(II)$ на микроколонках с сорбентом ДЭТАТА, а также разделение $Fe(III)$ и $Mn(II)$ при использовании сорбента ДЭТА.

7. Методика ПИА для спектрофотометрического определения "фоновых" и аномальных концентраций $Fe(III)$, $Mn(II)$ и $Co(II)$ в морской воде. Результаты метрологической оценки и применения разработанных методик в экспедиционных гидрохимических исследованиях, в том числе для выполнения экспресс-анализов на борту судна при картировании гидротермальных полей в океане.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на 5-ой конференции по аналитической химии Прибалтийских республик, Белоруссии и Калининградской области (Вильнюс, 1986); II-ом всесоюзном совещании "Современные методы морских геологических исследований" (Светлогорск, 1987); всесоюзной конференции "Биотехнология и химические методы контроля объектов окружающей среды" (Самарканд, 1988); XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989); IX всесоюзной школе по морской геологии (Геленджик, 1990); международном симпозиуме по определению следов (Япония, 1990); международном конгрессе по аналитической химии (Токио, Япония, 1991); международной конференции "Проточный анализ V" (Кумамото, Япония, 1991); всесоюзном симпозиуме по проточному анализу (Москва, 1994); международной тихоокеанской конференции PACON'96 (Гонолулу, США, 1996); ежегодном совещании американского геофизического общества (Сан-Франциско, США, 1996).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 11 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава I), экспериментальной части (главы II-VI), выводов и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 40 рисунков и 162 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы (глава I)

Несмотря на то, что химический анализ морской воды имеет уже вековую историю, истинные значения концентраций микроэлементов удалось установить сравнительно недавно благодаря развитию надежных аналитических методов и аппаратуры. В целом, объем информации по определению микроэлементов в морской воде очень велик и продолжает неуклонно расти. В данной главе критически рассмотрены наиболее распространенные и перспективные

налитические методы, относящиеся к определению металлов семейства железа. Показано, что для определения этих металлов в морской воде наибольшее распространение получили физические методы анализа, в особенности метод томной абсорбции с электротермическим атомизатором и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Однако эти методы имеют ряд недостатков, главным из которых является необходимость предварительного разделения и концентрирования компонентов пробы. Среди спектрофотометрических методов анализа морской воды особого внимания заслуживают методы каталитрии, характеризующиеся наиболее высокой чувствительностью и в ряде случаев позволяющие выполнять прямое определение следов металлов в морской воде. За последние десять лет получили развитие методы на основе выполнения каталитических индикаторных реакций в системах ПИА. К настоящему времени на эту тему опубликовано около 15 статей, включая материалы представленной работы.

Экспериментальная часть (главы 2 - 6)

Выбор индикаторных реакций и условий их реализации в режиме ПИА

Основными критериями при выборе индикаторных реакций, с точки зрения возможности их использования в ПИА системах спектрофотометрического определения железа(III), марганца(II) и кобальта(II) в морской воде, служили следующие их характеристики: высокая селективность, быстрота, низкая граница определяемых содержаний и интервал рН протекания реакции, который должен включать или быть близким к значениям рН морской воды. С учетом этих требований для исследований в данной работе были выбраны реакции окисления ряда органических аминов и диоксифенолов, перечисленные в табл. 1.

Согласно общепринятой в каталитрии классификации, регистрация аналитического сигнала в ПИА каталитических системах производится по методу фиксированного времени (Δt). При этом, если в классической спектрофотометрии измерение сигнала по каталитической реакции существенно отличается от других спектрофотометрических реакций, то в ПИА спектрофотометрии в обоих случаях единственные измерения выполняются в неравновесных условиях, то есть в процессе протекания реакции. При выборе схемы и экспериментальных параметров ПИА спектрофотометрической системы следует руководствоваться двумя независимыми критериями - e (степень полноты протекания индикаторной реакции момент детектирования t) и D (коэффициент дисперсии инжектируемой пробы в точке максимума аналитического сигнала). В первую очередь задача исследователя сводится к отысканию значения Δt , обеспечивающего оптимальную величину отношения e/D . В случае каталитической индикаторной реакции эта задача осложняется, так как следует также оптимизировать отношение $e_{кат}/e_{некат}$ (отношение сигнал/шум). Как правило, при малых содержаниях катализатора скорость индикаторной реакции или соотношение констант скоростей

каталитической и некаталитической реакций могут быть не очень большими и/или резко изменяться в зависимости от химических условий в потоке. Таким образом при решении вопросов, связанных с реализацией каталитического определения системах ПИ спектрофотометрии, в первую очередь представляется необходимым изучить и подобрать наиболее благоприятные условия проявления каталитической активности металлов для выбранных фотометрических реакций в проточно-растворе и обеспечить максимальную величину детектируемого сигнала ($H = \Delta A_{кат.}$ относительно нулевой линии ($A_{некат.}$)).

Таблица

Основные характеристики выбранных индикаторных реакций

| Реакция | Катализатор | pH | $C_{увв.}$ мкг/л | Ссылка |
|--|-------------|---------|---------------------|---------------------------------------|
| п-Фенетидин + JO_4^- (1,10-Фенантролин) | Fe(III,II) | 4,0-5,0 | 0,5 | Долманова с соавт., 1970 - 1978 гг |
| | Mn(II) | 4,5-6,0 | 0,1 | |
| N,N'-Диэтиланилин + JO_4^- | Mn(II) | 7,0-7,1 | 0,1 | Орадовский, 1964 г |
| N,N'-Диметил-п- фенилендиамин + H_2O_2 | Fe(III) | 5,5-6,0 | 0,04 | Хираяма с соавт., 1988 г |
| Тайрон + H_2O_2 (+активатор) | Co(II) | 9-11,5 | 0,05 | Орто с соавт., 1983-г |
| | | | 0,002 | Вогнар с соавт., 1961 г |
| Пирокатехин + H_2O_2 (+активатор) | Co(II) | 10-12 | 0,1 | Крейнгольд с соавт., 1978 г |
| | | | 0,01 | Вогнар с соавт., 1953 г |

Следует отметить, что в проточно-инжекционной системе холостая и каталитическая реакции протекают при совершенно одинаковых условиях и реализуется уникальная возможность одновременного наблюдения за каталитической реакцией инжектируемой зоне раствора металла и реакцией в отсутствие металла катализатора (нулевая линия).

Описание используемых проточно-инжекционных систем

Для проведения исследований была использована трехканальная ПИ система схематически изображенная на рис. 1в. Микрообъемы растворов исследуемых металлов V_0 вводятся в ламинарный поток носителя, движущийся со скоростью v_1 ,

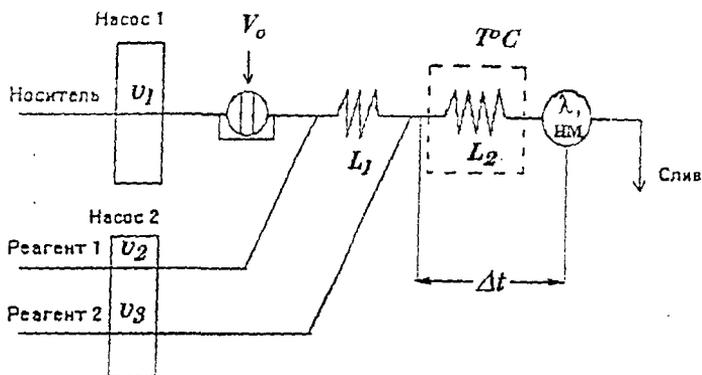


Рис.1а. Схематическое изображение ПИ системы для изучения фотометрических реакций. V_0 - объем инжектируемого раствора соли металла; L_1, L_2 - смешительная (реакционная) спирали; v_1, v_2, v_3 - скорости потоков растворов носителя, реагента 1 и 2, соответственно.

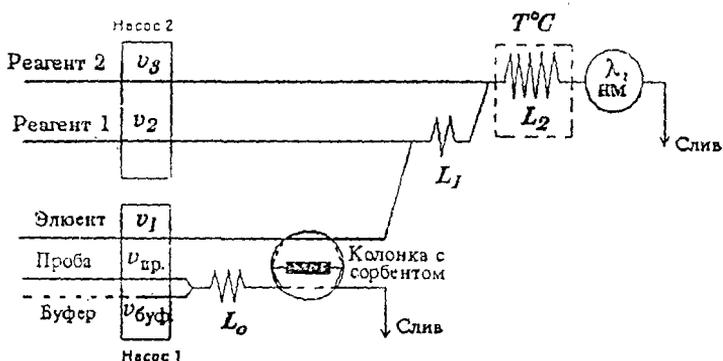


рис.1б. Схематическое изображение ПИ спектрофотометрической системы с *on-line* сорбционным концентрированием. L_0, L_1, L_2 - смешительные (реакционные) спирали; $v_{буф.}, v_{пр.}, v_1, v_2, v_3$ - скорости потоков буферного раствора, пробы, элюента, реагента 1 и 2, соответственно (в мл/мин).

который далее последовательно смешивается с растворами реагентов 1 и 2, подаваемыми в систему со скоростями v_2 и v_3 , соответственно. Индикаторная реакция протекает в термостатируемой реакционной спирали L_2 в течении строго фиксированного времени реакции Δt . Затем реакционная смесь, состав которой непрерывно изменяется во времени по мере продвижения по микротрубопроводу, поступает в проточную ячейку детектора, регистрирующего приращение оптической плотности $H = \Delta A_{кат}$. Таким образом, гомогенная каталитическая реакция выполняется в почти замкнутой системе при постоянных временных и гидродинамических параметрах.

При изучении условий *on-line* сорбционного концентрирования определяемых металлов инъекционная петля заменялась микроколонкой с сорбентом (рис.16). В позиции включения инъекционного клапана в поток исследуемого раствора проводилась стадия концентрирования. После поворота инжектора и включения колонки в поток носителя-элюента, происходило вымывание металла из фазы сорбента и последовательное смешивание зоны элюата с потоками растворов реагентов (рис. 16).

Использовали волокнистые целлюлозные сорбенты, содержащие диэтилтриаминные группировки (ДЭТА) и диэтилтриаминтетраацетатные функциональные группировки (ДЭТАТА) (0,22 мМ/г), синтезированные Г.И.Цизиным с соавторами в ГЕОХИ РАН.

Изучение каталитической активности Fe(III), Mn(II) и Co(II) в гомогенных реакциях окисления органических аминов и диоксифенолов в режиме ПИА

Реакция окисления п-фенетидина периодат-ионами в присутствии 1,10-фенантролина. Проведено сравнительное изучение каталитической активности Fe(III) и Mn(II) в реакции окисления п-фенетидина (ФД) периодат-ионами в присутствии 1,10-фенантролина (Фн), как активатора. Все зависимости снимали в условиях ПИ системы (рис.1а). При заданных значениях гидродинамических параметров время реакции Δt составляло 6 с.

Установлено, что при прочих равных условиях последовательность подачи реагентов (субстрата и окислителя) в ПИ систему по-разному влияет на величину каталитических сигналов железа и марганца, что можно объяснить с точки зрения различия механизмов каталитического действия ионов этих металлов в используемой реакции. Так, наибольший каталитический сигнал марганца (II) наблюдается при первоначальном смешивании пробы с потоком забуференного раствора окислителя (реагент 1 на рис.1а) и последующем слиянии объединенного потока с раствором субстрата (реагент 2 на рис.1а). При такой схеме ПИА обеспечивается максимальная продолжительность стадии окисления марганца (II) периодат-ионами, которая, вероятно, в данных условиях является лимитирующей. В случае железа (III) наиболее благоприятным является другой порядок слияния реагентов, то есть первоначальное смешивание инжектируемого раствора железа с потоком раствора субстрата (реагент 1 на рис.1а), а потом с потоком окислителя

реагент 2 на рис.1а). Известно, что комплексные ионы железа (III) способны гупать в окислительно-восстановительную реакцию с Фд в отсутствие периодатов, в то время как окисление Фд в присутствии ионов марганца (II) включает едварительную стадию окисления самого иона металла периодатом.

Получены зависимости величины каталитических сигналов марганца и железа концентрации субстрата (в реагенте 2) в диапазоне $(0-20) \times 10^{-4}$ М. Линейные асткки соответствующих кривых для Мп (II) и Fe (III) ($C_{\text{в.к.}}=500$ мкг/л) в апазоне концентраций Фд от 0 до 7×10^{-4} М практически совпадают. При более (сокой концентрации Фд высота пика марганца (II) становится существенно (ше, чем железа (III). Найденные зависимости высот детектируемых сигналов от нцентрации периодат-ионов (в потоке реагента 1) в диапазоне $(0-8) \times 10^{-3}$ М заметно змчаются. При низких концентрациях периодат-ионов $C^0_{\text{ох}} < 3,5 \times 10^{-3}$ М каталитический ннал марганца существенно выше пика железа ($C_{\text{в.к.}}=500$ мкг/л), а при более высоких нцентрациях периодата наоборот - пик железа становится выше. Зависимости сигналов леза и марганца от концентрации Фн в обоих случаях имеют форму кривых насыщения. зксимальный по высоте сигнал для железа наблюдается в диапазоне рН 4,9-5,4; а марганца при рН 5,2-5,7. При увеличении температуры реакционной петли от до 40°C каталитические сигналы обоих металлов увеличивались в два раза.

На основании приведенных зависимостей удалось подобрать условия, при торых пики Fe (III) и Мп (II) практически идентичны (в концентрационном апазоне 10-500 мкг/л) и, наоборот, когда каталитический сигнал железа ачительно превышает сигнал марганца. Аналитические характеристики изученной акции представлены в табл.2.

Реакция окисления N,N'-диэтиланилина периодат-ионами. Проводили знительное изучение каталитической активности железа (III) и марганца (II) в акции окисления N,N' - диэтиланилина (ДЭА) - периодат-ионами в присутствии а как активатора.

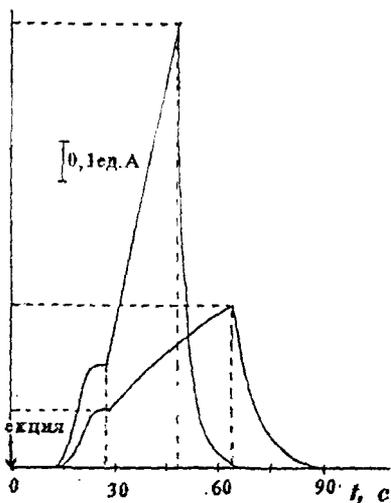


Рис.2. Кинетические кривые, полученные в режиме "остановленного потока" в смеси ДЭА - Ю_4^- - Фн при введении 100 мкг/л Мп(II) и 200 мкг/л Fe (III). Концентрации реагентов: $C^0_{\text{ДЭА}} = 1,5$ мМ, $C^0_{\text{ох}} = 0,01$ М; $C^0_{\text{Фя}} = 6$ мМ; рН 6,4

Кинетические кривые, полученные при введении в ПИ систему (рис. 1а) индивидуальных растворов указанных металлов приведены на рис. 2. Кривые регистрировали в режиме "остановленного потока" в момент нахождения реакционной зоны в проточной кювете детектора. Видно, что данная реакция характеризуется значительно более высокой чувствительностью по отношению к ионам марганца (II), чем к ионам железа (III). Показано, что оптическая плотность реакционной смеси в присутствии Mn (II) изменяется со скоростью 0,041 ед.А/с, а в случае Fe (III) окраска развивается со скоростью 0,007 ед.А/с. Из сопоставления приведенных кинетических кривых следует, что варьируя время реакции Δt можно не только изменять чувствительность определения марганца, но и повысить его селективность (эффект кинетической дискриминации сигнала железа).

В связи с тем, что каталитический сигнал железа (III) удается наблюдать только при наличии Фн в реакционной смеси, отсутствие которого практически не влияет на величину пика марганца (II), все дальнейшие исследования по изучению каталитического сигнала марганца в системе проводили без добавления активатора. Полученные результаты показали, что увеличение концентрации субстрата приводит к весьма заметному росту каталитического сигнала марганца. Эта зависимость имеет почти линейный характер. Однако при концентрации ДЭА более 5 мМ наблюдается дрейф нулевой линии, что отрицательно сказывается на воспроизводимости результатов измерений. Оптимальная область pH проявления каталитической активности марганца (II) находится в пределах 7,0-7,2.

При изучении влияния гидродинамических параметров ПИ системы на каталитический сигнал марганца обнаружено, что его высота растет с увеличением длины реакционных петель L_1 и L_2 и объема инжектируемой пробы V_0 . Оптимальные условия детектирования каталитического сигнала реализуются при следующих значениях перечисленных параметров: $V_0=200$ мкл; $v_1 = 1,2$ мл/мин; $v_2 = 0,8$ мл/мин; $v_3 = 0,6$ мл/мин; $L_1 = L_2 = 120$ см. Аналитические характеристики изученной реакции приведены в табл. 2.

Реакция окисления п-фенилендиамина и его N,N'-диалкиламещенных пероксидом водорода. Проводили ПИ изучение каталитической активности Fe(III) в реакциях окисления п-фенилендиамина и его производных - N,N'-диметил-п-фенилендиамина (ДМФД) и N,N'-диэтил-п-фенилендиамина (ДЭФД) - пероксидом водорода. Для этого использовали систему ПИА, изображенную на рис. 1а при фиксированных гидродинамических параметрах, обеспечивающих время реакции $\Delta t = 11$ с. 200 мкл раствора железа в 0,01 М HCl инжектировали в поток носителя. Носителем в системе служил 0,01 М раствор HCl. В качестве реагентов 1 и 2 были выбраны растворы следующего состава: реагент 1 = раствор субстрата; реагент 2 = (H_2O_2 в 0,5 М CH_3COONH_4).

В указанных условиях проведено сравнительное изучение каталитической активности железа в зависимости от природы субстрата. Установлено, что нижняя граница определяемых содержаний ионов железа (III) уменьшается в ряду п-фенилендиамина, N,N'-диэтил-п-фенилендиамин, N,N'-диметил-п-фенилендиамин.

Анализ кинетических кривых, характеризующих развитие реакции окисления ДМФД и ДЭФД в присутствии 100 мкг/л железа при остановке реакционной зоны в ювете детектора, показал, что при прочих равных условиях каталитическая реакция окисления ДМФД протекает почти в шесть раз быстрее, чем аналогичная реакция с ДЭФД. Скорость изменения оптической плотности составляет 0,039 д.А/с и 0,007 ед.А/с для ДМФД и ДЭФД, соответственно. Из рисунка следует, что в обоих случаях высота каталитического сигнала в рассматриваемой системе сильно возрастает при увеличении времени реакции Δt . В результате варьирования скоростей потоков носителя и реагентов, а также длин смесительной и реакционной тиралей подобраны следующие оптимальные значения этих параметров: $L_1 = 12$ д, $L_2 = 180$ см; $v_1 = v_2 = v_3 = 0,6$ мл/мин. Время реакции Δt в выбранных условиях составляло 23 с.

Зависимости высоты каталитического сигнала железа (III) от концентрации субстрата и пероксида водорода имеют форму кривых насыщения. Наибольшие значения высот H достигаются при $C^0_{\text{ДМФД}} = 0,01$ М и $C^0_{\text{ок}} = 0,04$ М. Оптимальная область pH протекания наблюдаемой реакции - 5,6-6,5. Для поддержания требуемого значения pH реакционной среды использовали ацетатный буферный раствор. При этом оказалось, что повышение концентрации ацетат-ионов реакционной зоне от 0,5 до 2,5 М приводит к значительному увеличению регистрируемого сигнала. Обнаруженный эффект можно отнести за счет активирующего действия ацетат-ионов в изученной реакции. Все последующие исследования проводили, используя 2М раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Аналитические характеристики реакции приведены в табл. 2.

Реакции окисления смеси N,N-диэтил-п-фенилендиамина тайрон (пирокажин) пероксидом водорода. Известно, что многие однокислородные ароматических соединений окисляются пероксидом водорода в присутствии кобальта (II) как катализатора. Практически все эти реакции характеризуются высокой чувствительностью к кобальту, но, к сожалению, протекают в сильнощелочной среде, что фактически исключает возможность их использования для анализа морской воды, в связи с выпадением осадков карбонатов щелочноземельных металлов. В задачу наших исследований входило отыскание возможностей каталитического действия кобальта при pH не более 9,5.

Исследовали каталитическую активность ионов кобальта в реакциях окисления тайрона (Tr) и N,N'-диэтил-п-фенилендиамина (ДЭФД) пероксидом водорода при pH 9. Для этого использовали ПИ систему, изображенную на рис.1а. Носителем служили 0,01 М раствор HCl, NaCl или морская вода, подкисленная до pH 2, реагент 1 = (органический субстрат или смесь двух субстратов) и реагент 2 (NaOH + H₂O₂). На рис.3а представлены спектры поглощения реакционных зон, содержащих ДЭФД (кривая 1) и Tr (кривая 2). Спектры сканировали в режиме "остановленного потока" после инъектирования микрообъемов морской воды, содержащей 20 мкг/л кобальта. Оказалось, что при заданных условиях в обоих случаях каталитический эффект кобальта невелик. Однако удалось обнаружить, что

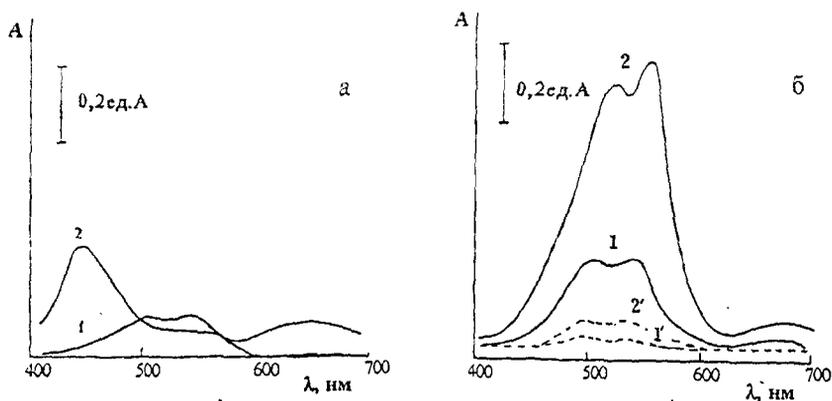
этот эффект значительно усиливается при совместном присутствии в реакционной смеси обоих указанных субстратов. Сопоставление спектра поглощения соответствующего реакционной смеси с двумя субстратами в присутствии 1 мкг/л кобальта, (рис.3б) со спектрами на рис.3а, показало, что при использовании раствора смеси ДЭФД и (Тр) каталитическая активность кобальта возрастает в несколько десятков раз. При этом существенное влияние оказывает присутствие в реакционной зоне матрицы морской воды. Об этом свидетельствует сопоставление спектров поглощения, соответствующих инъектированию равных микрообъемов чистого раствора соли кобальта с концентрацией 20 мкг/л (рис.3б, кривая 1) в морской воды, содержащей 1 мкг/л кобальта (рис.3б, кривая 2).

Аналогичная картина наблюдается и при замене тайрона на пирокатехин. Поскольку в последнем случае происходит значительное повышение величины оптической плотности, соответствующей нулевой линии ($A_{\text{некат}}$), все последующие исследования проводили при использовании смеси ДЭФД-Тр на фоне матрицы морской воды. Аналитические сигналы детектировали при 554 нм.

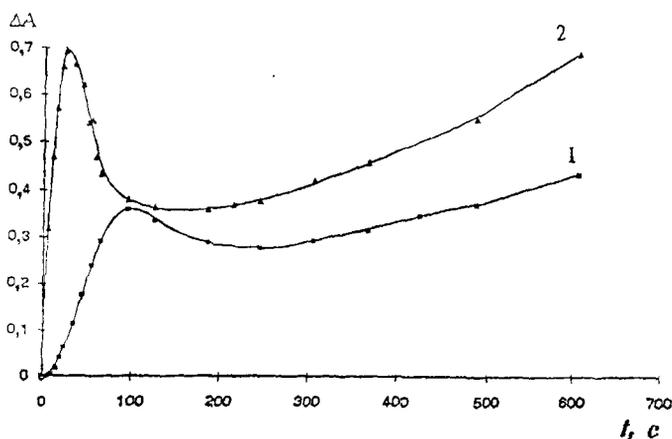
На рис. 4 представлены кинетические кривые, соответствующие изменению оптической плотности реакционной зоны в отсутствие и в присутствии кобальта. Видно, что обе зависимости имеют вид кривых с максимумом. Однако примечательно, что в отличие от некаталитической реакции, развитие которой становится заметным только спустя 35 с от начала реакции, максимальный каталитический эффект кобальта наблюдается в течение первых 15-30 с протекания реакции. В связи с этим были подобраны следующие значения параметров ПИ системы, обеспечивающие максимальную величину детектируемого каталитического сигнала ($\Delta t = 15$ с): $V_0 = 200$ мкл; $v_1 = 1,5$ мл/мин; $v_2 = 0,8$ мл/мин; $v_3 = 0,6$ мл/мин; $L_1 = 60$ см; $L_2 = 220$ см.

На основании изученных зависимостей ПИ сигнала от величины рН, концентраций ДЭФД, Тр и пероксида водорода найдено, что максимальная высота каталитического сигнала кобальта в изученном диапазоне концентраций 0,1 - 1,0 мкг/л соответствовала интервалу рН 8,7-8,9 и следующему составу реагентов: реагент 1 = 0,01 М ДЭФД + 0,01 М Тр и реагент 2 = 0,2 % H_2O_2 + 0,02 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ + 0,04 М NaOH. Аналитические характеристики изученной реакции представлены в табл.2.

С целью уточнения эффекта повышения каталитического сигнала кобальта при протекании реакции в среде морской воды по сравнению с чистыми растворами, были проведены подробные исследования влияния основных индивидуальных макрокомпонентов морской воды на высоту детектируемого пика. Установлено, что каталитический сигнал кобальта растет прямо пропорционально увеличению концентрации хлорида натрия в реакционной зоне, что, вероятно, обусловлено ростом ионной силы раствора. Изменение концентрации хлорида натрия от 0,01 до 0,5 М дает приращение амплитуды каталитического сигнала кобальта в четыре раза. В то же время изменение концентрации хлорида натрия в диапазоне 0,4 - 0,6 М, соответствующем наиболее характерным изменениям



с.3. Спектры поглощения различных растворов, полученные в режиме "остановленного потока" (рН 9). а: ДЭФД- H_2O_2 (1) и $Tr-H_2O_2$ (2) в присутствии 20 мкг/л Co на фоне матрицы морской воды; б: ДЭФД - $Tr - H_2O_2$ при введении чистого раствора соли $Co(II)$ (20 мкг/л) (1) и морской воды, содержащей 1 мкг/л $Co(II)$ (2). Пунктирные кривые - спектры в отсутствие $Co(II)$.



ис.4. Кинетические кривые для смеси ДЭФД- $Tr-H_2O_2$ в отсутствие $Co(II)$ (1) и в присутствии 1 мкг/л $Co(II)$ (2). $C^o_{DЭФД} = C^o_{Tr} = 0,01M$; $C^o_{ox} = 0,2\%$; рН 8,8.

Таблица 2

Характеристики изученных каталитических реакций в режиме ПИА

| Реакция | Катализатор | Уравнение регрессии, $H (\Delta A) = a + b C_{Me}$ | Линейный диапазон, мкг/л | $C_{мин.}$, мкг/л | Δt , с |
|----------------------|-------------|--|-----------------------------|-----------------------|-------------------|
| Фд - JO_4^- - Фн | Fe(III) | $H = (0,002 \pm 0,001) + (0,0034 \pm 0,0001) C_{Fe}$ ($r=0,9995$) | 0-200 | 0,7 | 8 |
| ДЭА - JO_4^- | Mn(II) | $H = (0,003 \pm 0,0004) + (0,014 \pm 0,0002) C_{Mn}$ ($r=0,9997$) | 0 - 3 | 0,12 | 11 |
| ДМФД - H_2O_2 | Fe(III) | $H = (0,005 \pm 0,004) + (0,027 \pm 0,003) C_{Fe}$ ($r=0,9999$) | 0 - 40 | 0,37 | 23 |
| | | $H = (0,001 \pm 0,001) + (0,031 \pm 0,001) C_{Fe}$ ($r=0,9994$) | 0 - 5 | 0,08 | 23 |
| ДЭФД - Тр - H_2O_2 | Co(II) | $H = (0,0006 \pm 0,0004) + (1,1 \pm 0,01) C_{Co}$ ($r=0,9998$) | 0 - 0,3 | 0,001 | 15 |

тености в открытом океане, приводит к незначительному изменению носительной высоты пика кобальта ($\pm 15\%$). Влияние хлорида натрия на изменение значения оптической плотности нулевой линии (некаталитическая акция) незначительно.

Увеличение концентрации ионов магния в анализируемом растворе от 0 до 0,5 М вызывает повышение детектируемого сигнала кобальта ($C_{me}=0,5$ мкг/л) что в два раза. Однако самое большое влияние на высоту каталитического сигнала оказывает присутствие ионов кальция. Так, при инъецировании в систему створа, содержащего 0,5 мкг/л кобальта на фоне 0,5 М NaCl в присутствии 0,01 CaCl₂, наблюдается 15-кратное увеличение высоты аналитического сигнала по сравнению с сигналом в отсутствие ионов кальция. Интересно отметить, что положение плато на кривой зависимости высоты пика от концентрации ионов кальция в реакционной зоне соответствует средней концентрации этого иона в санитической воде (0,01 М). Позитивный эффект влияния как ионов кальция, так магния, вероятно, является следствием эффекта сопряженного катализа, так как отсутствие ионов кобальта эти ионы практически не оказывают влияния на процесс протекания реакции окисления в условиях эксперимента.

Проточно-инжекционные системы для определения марганца(II) в морской воде

Каталитическая реакция окисления ДЭА периодат ионами была использована и в разработке ПИИ системы для определения марганца (II) в морской воде. Предложены три типа схем ПИА, предназначенных для определения растворенных форм марганца в различных концентрационных диапазонах. Метрологические характеристики разработанных методов суммированы в табл. 3.

Система прямого ПИА без предварительного разделения и концентрирования. Схематическое изображение такой системы представлено на рис.1а. Значения гидродинамических параметров, обеспечивающих максимальный каталитический сигнал марганца указаны выше на стр. 12. С целью предотвращения возникновения "двухпикового" пика в качестве носителя использовали искусственную морскую воду и морскую воду, практически не содержащую переходных металлов. В этих условиях аналитический сигнал линейен в диапазоне концентрации марганца 0,2 - 1,0 мкг/л. Предел обнаружения составляет 0,12 мкг/л. Метрологические характеристики разработанной системы оценены путем определения марганца(II) на фоне матрицы морской воды по методу "введено-найдено". Правильность полученных результатов также подтверждена многократным анализом стандартного образца прибрежной атлантической морской воды CASS-2. Полученное значение концентрации марганца в стандарте равнялось $(1,87 \pm 0,06)$ мкг/л ($s_r = 0,033$, $n = 5$) и хорошо согласовалось со значением в сертификате, согласно которому $C_{(CASS\ 2)} = (1,99 \pm 0,15)$ мкг/л. Методика использована для определения

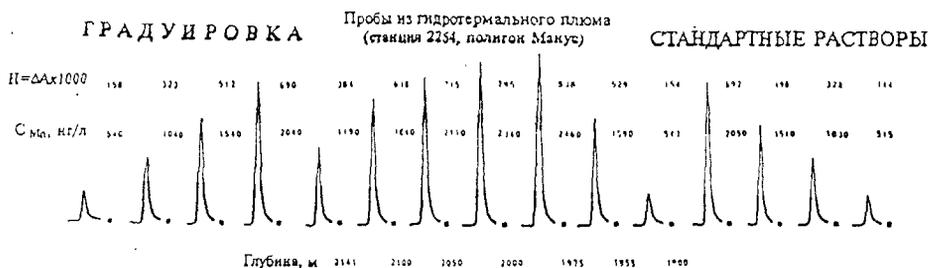
растворенного марганца (II) в анаэробных водах Черного моря и гидротермальных плюмах в районе подводного вулкана Лоихи (Тихий океан).

Система обратного ПИА. С целью определения марганца в морской воде на уровне ниже 0,5 мкг/л была использована схема обратного ПИА (табл. 3). Схема такой системы аналогична представленной выше на рис. 1а, но в этом случае анализируемая проба непрерывно прокачивается через систему, а в поток носитель инжектируется фиксированный объем одного из растворов реагентов, например ДЭА. В такой системе регистрируемый аналитический сигнал $H = \Delta A_{кат.} + \Delta A_{некат.}$ то есть соответствует не чисто каталитическому эффекту, а обусловлен суммарным протеканием каталитической и некаталитической реакций. В связи с этим приходится учитывать холостой сигнал (некаталитическая реакция) и добиваться его минимизации.

Как уже было отмечено ранее время пребывания реакционной зоны в проточной системе играет большую роль. Поскольку скорость каталитической реакции окисления ДЭА значительно превышает скорость некаталитической реакции, то путем увеличения значения Δt до 85 с (за счет остановки потока в кювете спектрофотометра на 74 с) удалось добиться наилучших результатов. Такой режим измерений позволяет повысить чувствительность определения марганца(II) в несколько раз и снизить предел его обнаружения до 20 нг/л.

Система ПИА с on-line сорбционным концентрированием. Другой подход к созданию высокочувствительной ПИ системы для определения марганца в морской воде состоял в использовании системы с on-line концентрированием (рис.1б) на микроколонке с сорбентом ДЭТАТА. Колонка устанавливалась вместе инжекционной петли клапана-дозатора согласно схеме на рис. 1б. На стадии концентрирования, через колонку пропускали пробу со скоростью $v_{пр.} = 2,8$ мл/мин в течении 30 с - 10 мин. Детектирование аналитического сигнала проводили в зоне элюата, полученной при пропускании через колонку 0,5М раствора хлористоводородной кислоты со скоростью $v_1 = 0,4$ мл/мин. Таким образом, удалось не только понизить предел обнаружения до 2 нг/л (при условном коэффициенте усиления сигнала 800), но и варьируя время концентрирования определить марганец в широком диапазоне концентраций. Предложенная система была успешно использована для определения растворенного марганца в широком диапазоне концентраций, включая "фоновые" содержания в океанической воде и аномальные в гидротермальных плюмах. На рис.5а представлены типичные аналитические сигналы, соответствующие введению в измерительную ПИ систему растворов сравнения и отдельных проб, отобранных на полигоне Манус (21-ый рейс НИС "Академик Мстислав Келдыш", 1990 г.). Несколько вертикальных профилей распределения растворенного марганца, указывающих на наличие гидротермального плюма в этом районе, представлены на рис.5б. Правильность и воспроизводимость результатов была оценена по методу "введено-найдено" и подтверждена сравнением найденных величин концентраций растворенного марганца с данными, полученными унифицированным методом Клинкхамера.

а



б

Глубина, м

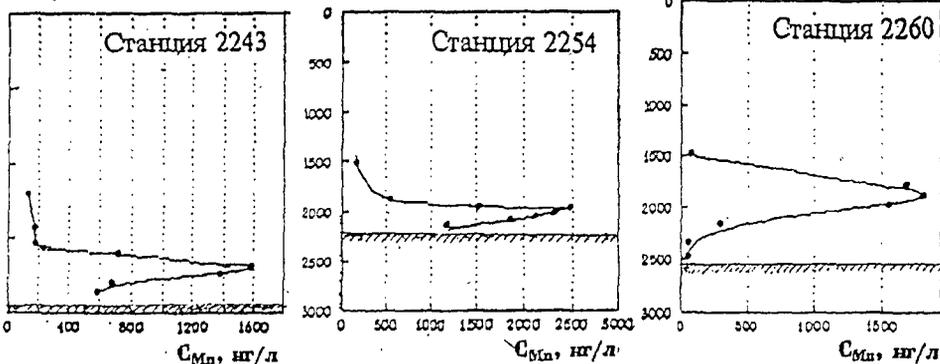


Рис. 5. Детектируемые сигналы для серии стандартных растворов марганца и для проб морской воды, отобранных из гидротермального плюма (а), а также вертикальные распределения концентрации растворенного марганца в водной толще на полигоне Манус (б)

Проточно-инжекционные системы для определения железа в морской воде

ПИ система на основе реакции окисления п-фенетицина в сочетании с on-line разделением/концентрированием. Аналитические характеристики каталитической реакции окисления Фд периодатом, полученные в режиме ПИА, не позволяют использовать ее для прямого определения железа(III) в морской воде, особенно в присутствии марганца(II). В связи с этим нами были изучены возможности их

динамического разделения на микроколонках с сорбентами ДЭТА и ДЭТАТА (рис. 1б). Установлено, что использование последнего эффективно для концентрирования обоих металлов (рис. 6). При замене ДЭТАТА на сорбент ДЭТА зависимость высоты сигнала от концентрации железа практически не изменяется, в то время как сигнал марганца сильно уменьшается и им можно пренебречь.

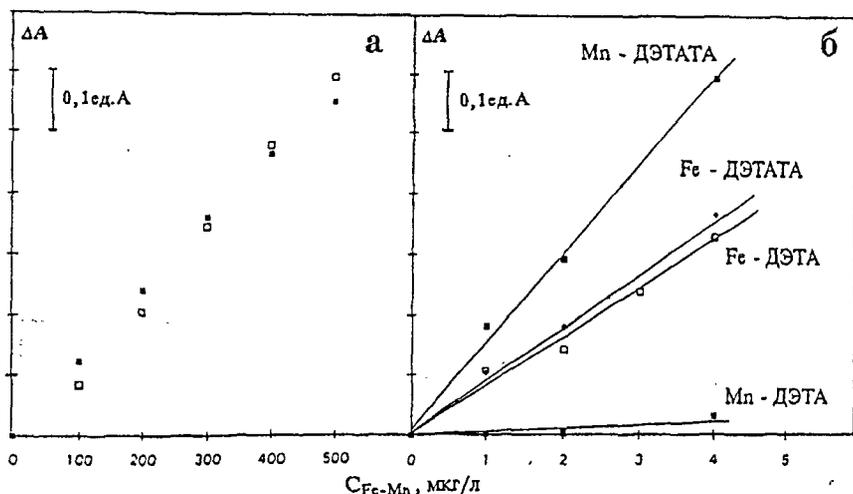


Рис.6. Градуировочные графики для определения Fe(III) и Mn(II), полученные в ПИ системе без стадии концентрирования (а) и с *on-line* концентрированием на микроколонке с сорбентами ДЭТАТА или ДЭТА (б).

Таким образом, ПИ система с *on-line* концентрированием на колонке с ДЭТА может быть использована для определения железа в морской воде в присутствии эквимольных количеств марганца. В качестве элюента использован 0,5 М раствор хлористоводородной кислоты ($v_1 = 0,6$ мл/мин). Условные коэффициенты усиления аналитического сигнала ионов железа составляли 75-80 ($t_{\text{конц.}} = 5$ мин) и 160 - 170 ($t_{\text{конц.}} = 10$ мин) при скорости пропускания анализируемого раствора железа $v_{\text{пр.}} = 1,7$ мл/мин. Сочетание динамического *on-line* концентрирования на микроколонке с ДЭТА-сорбентом с установленными выше оптимальными условиями детектирования каталитического сигнала железа (реагент 1 = 0,7 мМ Фд + 7 мМ Фн; реагент 2 = 0,01 М Na_2O_4 , 1М ацетатный буферный раствор $L_1 = 12$ см и $L_2 = 90$ см) позволило добиться предела обнаружения железа равного 4 нг/л. Предел обнаружения железа в подкисленных пробах морской воды при использовании ПИ системы с предварительной нейтрализацией пробы составляет 50 нг/л (для объема пробы 6 мл, $t_{\text{конц.}} = 5$ мин).

ПИ система на основе окисления N,N-диметил-п-фенилендиамина. На основании проведенных нами исследований и имеющихся литературных данных

Таблица 3

Метрологические характеристики разработанных ПИ методов анализа морской воды

| Металлы | Индикаторная реакция (активатор) | Тип ПИ системы | Диапазон определяемых конц., мкг/л | Пр. обн., мкг/л | Показатель правильности, R% | $s_{\text{гг}}$ ($n=4-12$, $P=0,95$) | Произ-сть, час ⁻¹ |
|---------|--|-------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|---|------------------------------|
| Fe(III) | Фд + JO_4^- (Фн) | on-line конц. на ДЭТА | 0,5 - 15,0 | 0,01 | 103-108 (1-12 мкг/л) | 0,08-0,02 | 3-8 |
| Fe(III) | ДМФД + H_2O_2 (ацетат-ион) | обратный ПИА | 0,1 - 50,0 | 0,03 | 98-105 (0,4-8,0 мкг/л) | 0,06-0,02 | 60 |
| Mn(II) | ДЭА + JO_4^- | прямой ПИА | 0,2 - 3,0 | 0,12 | 98-101 (0,5-2,5 мкг/л) | 0,05-0,02 | 40 |
| | | обратный ПИА | 0,2 - 2,0 | 0,075 | - | - | 40 |
| | | on-line конц. на ДЭТАТА | 0,01 - 15000 | 0,002 | 97-118 (0,05-10,0 мкг/л) | 0,02-0,08 | 5-15 |
| Co(II) | ДЭФД + Tr^+ H_2O_2 | прямой ПИА | 0,002 - 0,30 | 0,001 | 101-110 (0,04-0,1 мкг/л) | 0,02-0,09 | 50 |

было показано, что реакция окисления ДМФД пероксидом водорода обладает гораздо более высокой чувствительностью к ионам Fe(III) чем реакция окисления Фд периодат-ионами (табл. 2), а также характеризуется высокой селективностью. В связи с этим изученная выше ПИ система была применена для анализа морской воды без каких-либо изменений, за исключением того, что в качестве носителя был использован раствор подкисленной морской воды, очищенной от переходных металлов. Предел обнаружения железа (III) равен 80 нг/л железа. Изменения ионной силы (солености) проб морской воды в пределах $\pm 15\%$ не оказывают никакого влияния на результаты анализа. Для устранения возможного мешающего влияния ионов меди (до 0,5 мг/л) в поток реагента 1 в качестве маскирующего агента дополнительно вводили 0,2 мМ триэтилентетрамина.

Наилучших результатов с точки зрения снижения предела обнаружения и увеличения производительности анализа удалось добиться при использовании схемы обратного ПИА. Предел обнаружения железа в этом случае составляет 30 мкг/л, а производительность системы увеличивается до 60 час⁻¹ при необходимом объеме пробы 1 мл.

Оба разработанных ПИ метода определения железа в морской воде были использованы для анализа проб, отобранных в районе гидротермальных источников Пеле (подводный вулкан Лоихи, Тихий океан) (Рис. 7).

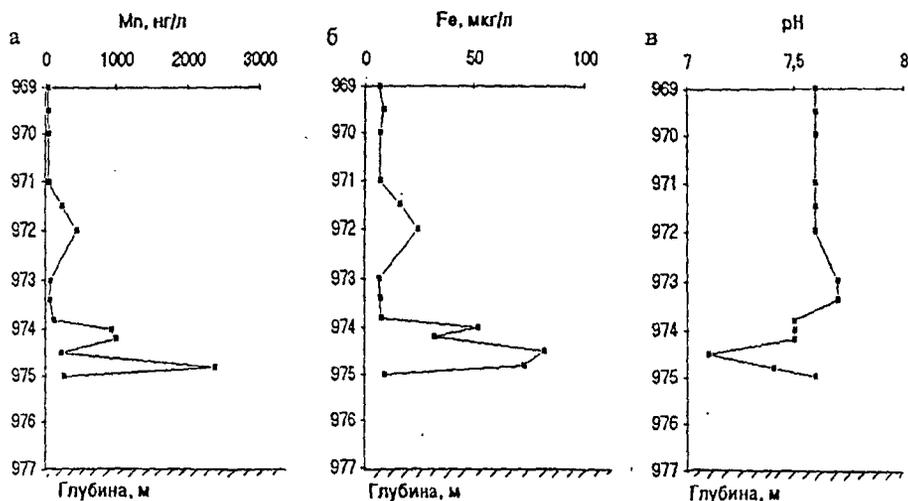


Рис. 7. Вертикальное распределение растворенных марганца (а) и железа (б), а также изменение значений pH морской воды (в) по глубине в районе гидротермального поля Пеле.

Метрологические характеристики предложенных методов приведены в табл. 3.

Проточно-инжекционная система для определения кобальта в морской воде

Предложенная каталитическая реакция окисления смеси ДЭФД и Тр триоксидом водорода была использована для разработки ПИ метода прямого электрофотометрического определения кобальта в морской воде. Основное внимание было уделено изучению селективности кобальта в присутствии других ионов. Установлено, что Al, Pb и Zn при содержании их в пробе до 500 мкг/л, а Cr, Cu, до 200 мкг/л не мешают определению кобальта выше 100 нг/л. Присутствие избытков ионов Mn, Ni и Fe при их соотношениях к концентрации кобальта 30 : 1, 100 : 1, 1500 : 1, соответственно, вносит погрешность в результаты анализа не более 5%.

Разработанный ПИ метод характеризуется низким пределом обнаружения, высокой селективностью и производительностью (табл.3). Правильность и воспроизводимость результатов была оценена по методу "введено - найдено" (табл.3) и подтверждена путем анализа двух стандартных образцов морской воды VASS-2, CASS-2) (табл. 4).

Таблица 4

Результаты определения растворенного кобальта в морской воде и искусственных гидротермальных растворах ($P = 0,95$)

| Проба | n | Найдено кобальта, нг/л | | | |
|--|----|------------------------|-------|-------------|----------------------------|
| | | ПИ метод | s_r | ИСП МС | Значение по сертификату |
| NASS-2 | 4 | $3,1 \pm 0,5$ | 0,104 | - | 4 ± 1 |
| CASS-2 | 14 | $27,1 \pm 0,4$ | 0,028 | - | 25 ± 6 |
| Искусственные гидротермальные растворы | 5 | 160 ± 7 | 0,034 | 151 ± 5 | - |
| | 9 | 200 ± 5 | 0,027 | 210 ± 6 | - |
| | 5 | 35 ± 3 | 0,058 | 33 ± 1 | - |
| | 5 | 175 ± 5 | 0,025 | 163 ± 5 | - |

табл. 4 также приведены данные по определению кобальта в искусственных гидротермальных растворах, полученных в результате лабораторного химического эксперимента в системе базальт - морская вода. Найденные значения концентраций кобальта хорошо согласуются с данными, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при конструировании ПИ спектрофотометрических систем на основе гомогенных каталитических реакций, следует руководствоваться двумя основными критериями: соотношением степеней протекания каталитического и некаталитического процессов и величиной отношения степени протекания каталитической реакции к дисперсии пробы в потоке.

2. В результате экспериментально установленных зависимостей высота каталитического сигнала от различных химических факторов и гидродинамических параметров ПИ системы на основе известной реакции окисления п-фенетидаиона периодат-ионами в присутствии 1,10-фенантролина подобраны оптимальные условия суммарного определения Fe(III) и Mn(II). Найдено, что для определения Fe(III) в присутствии эквимольных количеств Mn(II) эффективно использованы *on-line* отделение и концентрирование Fe(III) на микроколонке с сорбентом ДЭГА. Значения условных коэффициентов усиления сигнала при скорости пропускания раствора железа 1,7 мл/мин составили 75-80 и 160-170 при времени концентрирования 5 и 10 мин соответственно. В последнем случае предел обнаружения железа равен 4 нг/л.

3. На основе исследования реакции окисления N,N'-диэтиланилина периодат-ионами были предложены три типа ПИ систем для определения растворенных форм марганца (II) в различных концентрационных диапазонах. При использовании этой же индикаторной реакции в сочетании с *on line* сорбционным концентрированием марганца на микроколонке с сорбентом ДЭТАТА предел обнаружения марганца составлял 2 нг/л (время концентрирования - 10 мин, условный коэффициент усиления сигнала - 800).

4. Установлено, что индикаторная реакция окисления N,N'-диметил-п-фенилендиамина пероксидом водорода может быть использована для прямого ПИ каталитического определения железа в морской воде без предварительного разделения и концентрирования компонентов пробы. Благодаря установленному активирующему эффекту адетат-ионов в изученной реакции удалось существенно понизить предел обнаружения железа (III) до 80 нг/л. При использовании схемы обратного ПИА предел обнаружения железа составил 30 нг/л.

5. При ПИ изучения каталитической активности кобальта в реакции окисления N,N'-диэтил-п-фенилендиамина, тайрона и пирокатехина пероксидом водорода обнаружен эффект значительного усиления аналитического сигнала при совместном присутствии в реакционной смеси двух реагентов: N,N'-диэтил-п-фенилендиамин - тайрон и N,N'-диэтил-п-фенилендиамин - пирокатехин. Установлено, что в отличие от некаталитической реакции, развитие которой становится заметным только спустя 35 с от начала реакции, максимальный каталитический эффект кобальта наблюдается в течение первых 15-30 с протекания реакции. Величина каталитического сигнала кобальта в системе N,N'-диэтил-п-фенилендиамин - тайрон сильно зависит от концентрации реагирующего вещества, pH среды и при pH 9 существенно увеличивается в присутствии

релекомпонентов морской воды. В результате проведенных исследований может быть предложен III метод избирательного определения ультрамалых концентраций цинка (III) в морской воде (до 1 нг/л). Относительное стандартное отклонение при определении кобальта в диапазоне 10-100 нг/л составляло 0,02-0,08.

6. Разработаны новые проточно-инжекционные каталитические системы для спектрофотометрического определения $Mn(II)$, $Fe(III)$ и $Co(II)$ в морской воде и гидротермальных плюмах. Аналитические характеристики предложенных систем полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экспресс-методам, применяемым непосредственно на борту научно-исследовательского судна. Производительность анализа - до 60 час⁻¹. Методы успешно использованы в 10-ти научно-исследовательских морских экспедициях. В результате использования разработанного III метода для определения растворенного марганца в глубинной морской воде впервые продемонстрированы возможности и преимущества ПИА как эффективного средства при картировании гидротермальных полей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Шпигун Л.К., Колотыркина И.Я., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ. Спектрофотометрическое определение никеля. // Журн. аналит. химии. 1986. Т.41. № 3. С.1224-1227.

Шпигун Л.К., Колотыркина И.Я., Еремина И.Д., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ объектов окружающей среды. // Тез. докл. научной конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белоруссии и Ленинградской области, г.Вильнюс, 1986. С.38-39.

Zolotov Yu.A., Shpigun L.K., Kolotyorkina I.Ya., Bazanova O.V. and Novikov G.A. The trace determination of some heavy metals in waters by flow-injection spectrophotometry and potentiometry. // Anal. Chim. Acta. 1987. V.200. С.21-33.

Колотыркина И.Я., Шпигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ - новый подход к автоматизации анализа морской воды. // Тез. докл. II-й всесоюз. конф. по современным методам морских геологических исследований, г.Светлогорск, 1987. Т.2. С.88.

Шпигун Л.К., Золотов Ю.А., Колотыркина И.Я. Проточно-инжекционные системы для анализа объектов окружающей среды. // Тез. докл. всесоюз. конф. по биотехнологии и химическим методам контроля объектов окружающей среды. Самарканд, 1988. С.170.

Колотыркина И.Я., Шпигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционная система для каталитического спектрофотометрического определения марганца в морской воде. // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43. № 2. С.281-288.

Shpigun L.K., Kolotyorkina I.Ya., Zolotov Yu.A. Application of flow injection analysis to the chemical indication of sea-floor hydrothermal springs. // Fresenius' J. Anal. Chem. 1989. V. 334. № 7. P. 693.

Шпигун Л.К., Золотов Ю.А., Колотыркина И.Я., Еремина И.Д., Новиков Г.А. ПИА как автоматизированное средство контроля загрязнения окружающей

- среды. // Тез. докл. XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии Ташкент, 1989. С.464.
9. Колотыркина И.Я., Шпигун Л.К., Гордеев В.В., Цизин Г.И. Опыт изучения растворенного марганца в областях гидротермальной деятельности в океане. // Тез. докл. IX всесоюз. шк. морской геологии, г.Геленджик, 1990. Т.3. С.25-27.
 10. Shpigun L.K., Zolotov Yu.A., Yeremina I.D., Novikov E.A., Kolotyrkina I.Y. Flow injection analysis as an instrument of environmental control. // Abstracts Book of Symposium on Proceedings of international trace analysis, Japan, 1990. P.16-171.
 11. Shpigun L.K., Kolotyrkina I.Ya., Novikov E.A., Maryutina T.A., Zolotov Yu.A. Determination of some trace elements in water using flow injection systems with minicolumn separation and spectrophotometric detection. // Abstracts of IUPA International congress on analytical sciences, Japan, 1991. P.172.
 12. Kolotyrkina I.Ya., Shpigun L.K., Zolotov Yu.A., Tsysis G.I. Shipboard flow injection method for the determination of manganese in sea-water using in-valve preconcentration and catalytic spectrophotometric detection. // Analyst. 199 V.116. P.707-710.
 13. Shpigun L.K., Kolotyrkina I.Ya., Zolotov Yu.A. Experience with flow injection analysis in marine chemical research. // Anal. Chim. Acta. 1992. V.261. P.307-314.
 14. Колотыркина И.Я., Шпигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный каталитическое определение растворенного железа в морской воде. // Тез. док. всеросс. симпозиума по проточному анализу, Москва, ИОНХ РАН, 1994. С.68.
 15. Kolotyrkina I.Ya., Shpigun L.K., Zolotov Yu.A., Malahoff A. Application of flow injection spectrophotometry to the determination of dissolved iron in sea-water. // Analyst. 1995. V.120. P.201-206.
 16. Malahoff A., Kolotyrkina I.Ya. and Shpigun L.K. Shipboard determination of dissolved cobalt in sea-water using flow injection with catalytic spectrophotometric detection. // Analyst. 1996. V.121. P.1037-1041.
 17. Kolotyrkina I.Ya., Malahoff A. and Shpigun L.K. New analytical technique for the shipboard determination of cobalt concentration in sea-water and hydrothermal solutions. // Abstracts of Pacific Congress on Marine Science and Technology, Honolulu, USA, 1996. P.76.
 18. Kolotyrkina I.Ya., Midson B., Malahoff A. Hydrothermal Iron and Manganese Relationships at Loihi. // Abstracts of annual meeting of American Geophysical Union, San Francisco, USA, 1996. P.f397-f398.