

Stretching vibration frequency $\nu_{C=C}$ in the IR spectra shifts to lower wavelengths with increasing C=C bond length, and for the "ether" monomers - methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone and allyls there is a linear relationship between their values with $R \sim 0.9$. The value of the stretching vibration frequency $\nu_{C=O}$ for vinyl monomers and diallylphthalate is linearly dependent on the length of the C=O or its order ($R = 0.994$) and the charge on the oxygen atom ($R = 0.998$). The total correlation does not include data for the diethylene glycol bis-allylcarbonate, due to the lack of conjugation in the molecule.

There was found that for oxygen-containing vinyl and allyl monomers a greater shielding (lower value δ_{C1}) is associated with a greater magnitude of the negative charge on C^1 , and the reason for changes in the activity of the monomer may be a change of the charge on the atoms of the vinyl group, whereas close type of the relationship between the charge and the shift atom C^2 was revealed. These results allow us to interpret the concentration dependence of the chemical shift in the ^{13}C NMR spectra of the studied compounds as a result of changes in the electron density distribution on them molecules at the binding in the self-associates.

Key words: length, order of the double bond, charge on the carbon atoms, frequency of stretching vibrations, chemical shift, structural and spectral correlation, monomers for radical (co)polymerization.

Тюрина Татьяна Григорьевна – канд. хим. наук, ст. научн. сотр. отдела исследований радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк, e-mail: t_tiurina@mail.ru.

УДК 543.422

Н.Д. Щепина, канд.хим.наук (Донецкий национальный университет)

КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ КАК ХИМИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ НЕКАРБИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для термостабилизации соединений легколетучих некарбидообразующих элементов при электротермическом атомно-абсорбционном определении в объектах сложного состава предложен новый химический модификатор – комплекс палладия(II) с тиомочевинной. На модельных системах исследованы высокотемпературные процессы превращения модификатора в ходе атомизации и установлены факторы, определяющие его эффективность

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, определение металлов, химический модификатор.

Введение

В настоящее время использование химических модификаторов является одним из наиболее эффективных способов устранения химических и спектральных матричных помех при электротермическом атомно-абсорбционном спектроскопическом (ЭТААС) определении элементов [1]. Соединения палладия(II) известны как эффективные и универсальные химические модификаторы [2], и наиболее часто рекомендуются фирмами-производителями оборудования для ЭТААС. Однако они не лишены недостатков – значительное собственное неселективное поглощение, низкая эффективность в окислительных матрицах, появление «эффекта памяти» даже для легколетучих элементов, высокая стоимость элемент-определения. Эффективность устранения мешающего влияния матрицы с использованием соединений палладия(II) в первую очередь зависит от их термостабилизирующей способности, которая, в свою очередь, определяется

легкостью восстановления палладия до металлического состояния в процессе атомизации. С целью оптимизации процесса восстановления соединений палладия, используемых в качестве модификаторов при определении легколетучих некарбидообразующих элементов (Cd, Sb, In, Zn, Se и др.), используют смешанные модификаторы – неорганические соли палладия(II) с аскорбиновой и лимонной кислотами, гидрохлоридом гидроксиламина и др. [3, 4]. Эти модификаторы имеют некоторые преимущества в эффективности, обладают более широким диапазоном действия, однако при их использовании добавляются такие негативные факторы как усложнение методики анализа и увеличение холостого опыта. Изменять температуру восстановления Pd(II) можно, вероятно, используя в качестве химических модификаторов комплексные соединения палладия(II) с органическими лигандами, обладающими восстановительными свойствами. Например автор [5] применял в качестве химического модификатора комплекс $[Pd(C_2O_4)_2]^{2-}$, из которого палладий восстанавливался при температуре 100-200°C. Однако применение этого соединения затруднено из-за его неустойчивости при хранении.

Цель данной работы – исследование эффективности комплекса палладия(II) с тиомочевинной ($[PdThio_4]Cl_2$) при атомно-абсорбционном определении модельных элементов кадмия и сурьмы. Ранее тиомочевина (Thio) успешно использовалась при устранении депрессирующего влияния матрицы при ЭТААС определении ряда элементов [6]. Применение подобных комплексов в качестве модификаторов ранее не исследовано.

Экспериментальная часть

Тетратиокарбамидпалладий(II) хлорид ($[PdThio_4]Cl_2$) синтезировали по методике [7]. Состав выделенного соединения подтверждали элементным анализом и спектрофотометрическим методом. Показано, что выделенный комплекс имеет состав Pd:Thio = 1:4, что соответствует литературным данным [7].

Исследование эффективности синтезированного соединения в качестве химического модификатора в сравнении с традиционно используемым хлоридом палладия и смешанными палладиевыми модификаторами проводили атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 с электротермическим атомизатором серии «Графит» по однолучевой схеме с дейтериевым корректором неселективного поглощения. Во всех опытах использовали графитовые трубки с пиролитическим покрытием и графитовые платформы. Использовали резонансные аналитические линии. В качестве источника излучения служила лампа ЛСП-1 (Cd) и ВСБ-2 (Sb). На платформу или на стенку графитовой печи с пиролитическим покрытием дозировали с использованием ручного дозатора Р200 растворы модельных элементов, содержащие 0,001 М химические модификаторы. Типичная программа нагрева графитового атомизатора включала стадию сушки при 105-110°C, стадию пиролиза, температура на которой варьировалась в широком диапазоне от 300 до 1400°C при плавном подъеме температуры, и стадию атомизации при температурах 2000-2600°C. На стадии атомизации отключали поток инертного газа во внутренней полости печи. Эффективность модификатора оценивали по увеличению аналитического сигнала определяемого элемента в присутствии модификатора $\Delta A = (A - A_{хол})/A_0$, где A, A_0 и $A_{хол}$ – значение аналитических сигналов определяемых элементов с модификатором, без модификатора и в холостом опыте; по повышению максимально допустимой температуры на

стадии пиролиза, а также по смещению максимума импульса абсорбции. Максимально возможную температуру пиролиза исследуемых элементов определяли по кривым пиролиза согласно [8]. Время появления максимума импульса абсорбции исследуемых элементов регистрировалось с помощью компьютерной системы обработки данных с погрешностью $\pm 0,02$ с.

Исследование физико-химических процессов термического превращения комплексов палладия проводили методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q – 1500 MOM в платиновом тигле в атмосфере аргона. Измерения проводили в условиях повышения температуры со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ от 20 до 1000°C . Результаты исследований получены в виде кривых зависимости изменения массы образца от времени нагревания при постепенно возрастающей температуре. Полученные кривые носят название термогравиметрических и обозначаются ТГ (интегральная кривая) и ДТГ (дифференциальная кривая). Параллельно регистрировались происходящие тепловые эффекты, протекающие в образце при различных температурах. Эти эффекты отображены в виде дифференциальной термоаналитической кривой ДТА. Обработка дериватограмм произведена планиметрическим методом путем разбивки кривой ДТГ на отдельные температурные участки, характеризующиеся экстремальным изменением скорости потери массы.

Продукты термодеструкции комплексов исследовались рентгенофазовым методом. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 с применением медного отфильтрованного излучения. Скорость перемещения счетчика составляла $1^\circ/\text{мин}$. При определении углов отражения использовали поправку на внешний эталон – монокристалл кварца, шлифованный по плоскости 1011. Полученные данные сравнивали с данными картотеки JCPDC.

Результаты и их обсуждение

Несомненным преимуществом предложенного палладийкомплексного модификатора является низкое собственное неселективное поглощение в диапазоне 213–325 нм, измеренное на резонансных линиях таких элементов как Zn (213,9); Sb(217,6); Cd(228,8); Pb(283,3); In(304). Это преимущество иллюстрируют данные рис. 1, где представлены спектры неселективного поглощения палладийкомплексного модификатора $[\text{PdThio}_4]\text{Cl}_2$, палладий-магниевого модификатора и хлорида палладия. Видно, что во всем исследованном диапазоне собственное неселективное поглощение

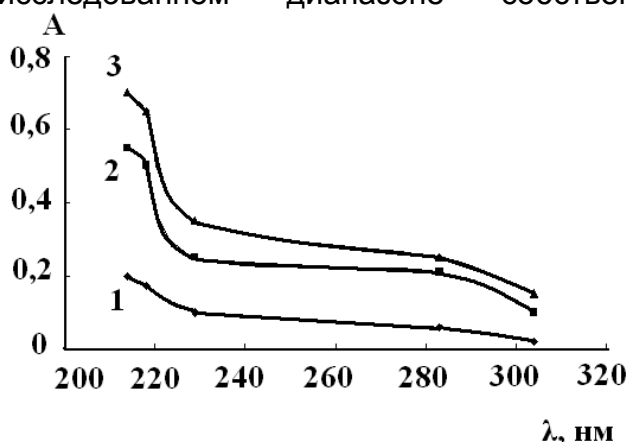


Рис. 1. Спектры неселективного поглощения химических модификаторов (0,001 моль/л) 1 – $[\text{PdThio}_4]\text{Cl}_2$; 2 – PdCl_2 ; 3 – $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$

палладийкомплексного модификатора значительно меньше, чем у палладий-магниевого модификатора. Особенно это проявляется на длинах волн Cd и Sb. По-видимому, это связано с особенностями высокотемпературных процессов превращения исследуемых модификаторов в графитовых печах. При пиролизе модификатора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{+Mg}(\text{NO}_3)_2$ в условиях электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии основным продуктом пиролиза, вероятно, является азот и его оксиды, которые будучи

парамагнитными соединениями, поглощают ультрафиолетовое излучение. Кроме того, неселективное поглощение связано с возможным переходом в газовую фазу атомизатора оксидов, нитридов палладия и магния и других химических соединений. Высокое собственное неселективное поглощение палладий-магниевого модификатора приводит к тому, что этот модификатор практически невозможно использовать при работе на приборах, которые не оснащены дорогостоящими системами коррекции неселективного поглощения. Неселективное поглощение света при использовании хлорида палладия связано, вероятно, с молекулярным поглощением HCl и хлоридов палладия.

Предварительно было установлено, что для исследованных элементов оптимальная концентрация палладий-комплексного модификатора в анализируемом растворе близка и составляет 0,001–0,002 моль/л. Ниже 0,001 моль/л прирост аналитического сигнала ΔA в присутствии модификатора снижается, выше 0,002 моль/л увеличивается собственное неселективное поглощение (холостой опыт) и величина ΔA также уменьшается. Следует отметить, что оптимальная концентрация палладий-комплексного модификатора значительно ниже, чем например, для одного из самых эффективных неорганических – палладий-магниевого модификатора [8]. Так, для модификатора $[PdThio_4]Cl_2$ на каждое определение расходуется 2 мкг Pd, в то время как для $Pd(NO_3)_2-Mg(NO_3)_2$ – 15 мкг Pd. Уменьшение количества используемого палладия снижает стоимость элемент-определения. Использование комплекса упрощает процедуру анализа, способствует улучшению сходимости измерения сигнала.

Сравнительные данные по приросту аналитического сигнала на примере атомно-абсорбционного определения кадмия, сурьмы в депрессирующей матрице 0,5 моль/л HCl представленные в табл. 1, показывают, что в присутствии практически всех модификаторов наблюдается прирост аналитического сигнала ΔA , который связан с устранением депрессирующего влияния матрицы HCl на аналитический сигнал определяемых элементов. Исключение составляют хлорид и нитрат палладия. Вероятно, это связано с тем, что в данных условиях образуются летучие хлориды исследуемых элементов, которые вместе с летучим хлоридом палладия выносятся из атомизатора потоком аргона еще на стадии предварительной термической обработки.

Таблица 1. Влияние химических модификаторов на изменение аналитического сигнала ΔA в растворе 0,5 моль/л HCl

№ п/п	Модификатор	ΔA			
		Cd		Sb	
		Температура пиролиза, °C			
		480	600	480	600
1	$Pd(NO_3)_2$	0,8	0,9	0,7	0,8
2	$PdCl_2$	0,8	0,9	0,7	0,8
3	$PdCl_2$ +аскорбиновая кислота	1,6	1,7	1,2	1,3
4	тиомочевина	1,9	0,9	1,3	0,8
5	$[PdThio_4]Cl_2$	2,2	2,7	1,5	2,3

Температура разложения хлорида палладия 500°C, что делает неэффективной термостабилизацию легколетучих соединений определяемых элементов ниже этой температуры. Кроме того, пары молекулярных хлоридов палладия создают дополнительное неселективное поглощение. Нитрат

палладия в данных условиях также малоэффективен, так как при содержании в растворе хлорид - ионов во время стадии сушки соли палладия превращаются в тетрахлолопалладат(II)-анион сначала в растворе [9], а в дальнейшем, в твердой фазе. Тетрахлолопалладат натрия плавится без разложения при температуре 430°C и поэтому не может термически стабилизировать летучие соединения исследуемых элементов ниже этой температуры.

Из данных табл. 1 видно, что степень устранения влияния HCl у тиомочевина и соответствующего ей комплексного соединения палладия(II), а также смеси хлорида палладия с аскорбиновой кислотой при температуре 480°C примерно одинакова и выше, чем у неорганических соединений палладия. Это вероятно, связано с тем, что при сравнительно низкой температуре продукты термодеструкции органической части комплекса и органических модификаторов препятствуют потерям соединений исследуемых элементов за счет процессов хемосорбции. Следует отметить плохую сходимость результатов измерений при использовании в качестве химических модификаторов смеси PdCl₂ с аскорбиновой кислотой.

При температуре пиролиза 600°C эффективность модификаторов изменяется. Так, при температуре пиролиза 600°C органический модификатор – тиомочевина становится практически неэффективными в отличие от [PdThio₄]Cl₂ – комплексного соединения палладия(II) с органическим лигандом. Вероятно, это связано с тем, что при более высоких температурах меняется механизм термостабилизации исследуемых элементов.

Известно, что основным фактором действия химических модификаторов на анализируемую пробу является термическая стабилизация высоко- и среднелетучих аналитов, что позволяет отогнать на стадии пиролиза нежелательные сопутствующие компоненты пробы без потерь соединений определяемых элементов. Именно поэтому оценка максимально допустимой температуры на стадии пиролиза для определяемого элемента является одним из важных показателей эффективности модификатора. Все неорганические соединения Pd(II) являются хорошими термостабилизаторами. Следовало установить, как повлияет на термостабилизацию связывание палладия в комплекс с органическим лигандом.

Таблица 2. Влияние модификаторов на величину максимально допустимой температуры пиролиза

№ п/п	Модификатор	Максимально допустимая температура пиролиза, °C	
		Cd	Sb
1	Без модификатора	300	850
2	Pd(NO ₃) ₂	700	1100
3	PdCl ₂	600	1000
4	PdCl ₂ +аскорбиновая кислота	700	1100
5	тиомочевина	500	900
6	[PdThio ₄]Cl ₂	900	1200

Из данных табл. 2 видно, что без модификатора потери соединений кадмия и сурьмы наблюдаются уже при температурах пиролиза свыше 300°C и 850°C соответственно, а в присутствии органического модификатора – тиомочевина свыше 500°C и 900°C. Модификаторы на основе соединений палладия(II) более эффективно предотвращают потери определяемых элементов, позволяя увеличить температуру пиролиза соединений кадмия и сурьмы. Однако максимальная температура пиролиза наблюдается для

комплексного соединения палладия(II) с тиомочевинной. По сравнению с безматричным раствором она возрастает для Cd и Sb на 600°C и 350°C соответственно. Более эффективная термостабилизирующая способность комплексного соединений Pd(II) с тиомочевинной свидетельствует об усложнении процессов модификации. Пиролиз органической части комплекса приводит к образованию твердых и газообразных продуктов, способствующих восстановлению палладия. Твердые продукты пиролиза вследствие адсорбции и хемосорбции предотвращают диффузионные потери соединений определяемого элемента на начальных стадиях - до температуры 400-500°C. Кроме того, продукты распада органической части комплекса могут изменять химический состав предатомизационных соединений определяемых элементов. Например, могут переводить оксиды и хлориды в менее летучие сульфиды и способствовать дальнейшему восстановлению определяемых элементов до свободных металлов. При более высоких температурах палладий образует с определяемыми элементами интерметаллические соединения типа Cd_3Pd_2 , PdCd, Pd_2Sb , Pd_3Sb , [10, 11], твердые растворы, разбавленные конденсированные растворы. Таким образом, дополнительные факторы термостабилизации, имеющие место в присутствии комплексного соединения палладия(II) с тиомочевинной, позволяют полнее предотвращать потери летучих соединений кадмия и сурьмы на всех этапах пиролиза.

Установлено, что одним из факторов, обуславливающим более высокую эффективность модификатора $[PdThio_4]Cl_2$, является смещение аналитических сигналов определяемых элементов в область более высоких температур. Задержка испарения свободных атомов аналита до более высоких температур (сдвиг импульса абсорбции) способствует устранению неизотермичности печи, что, в свою очередь, увеличивает аналитический сигнал исследуемых элементов.

Из данных табл. 3 видно, что наибольшее влияние на время появления сигнала оказывает модификатор $[PdThio_4]Cl_2$. В свою очередь, смещение импульса абсорбции в высокотемпературную область хорошо коррелирует с увеличением аналитического сигнала ΔA Sb и Cd для этих модификаторов.

Таблица 3. Влияние химических модификаторов на время появления импульса абсорбции сурьмы и кадмия

№ п/п	Химический модификатор	Смещение максимума импульса абсорбции по сравнению с раствором без модификатора Δt , с		ΔA	
		Cd	Sb	Cd	Sb
1	$PdCl_2$	0,1	0,1	0,7	0,8
2	$PdCl_2$ +аскорбиновая кислота	0,3	0,2	1,7	1,3
3	$[PdThio_4]Cl_2$	0,4	0,3	2,7	2,3

$\Delta A = (A - A_{хол})/A_0$, где A – величина абсорбционного сигнала в присутствии химического модификатора, $A_{хол}$ – величина сигнала холостого раствора, A_0 – величина сигнала без химического модификатора

Механизм этого явления, по-видимому, такой же, как и для химических модификаторов органической природы и описан в литературе. Он связан с протеканием на начальных стадиях пиролиза физических процессов (смачивание оксидов определяемых элементов расплавами органических

модификаторов и проваливание частичек соединений определяемых элементов в расплав модификатора, что ведет к задержке испарения), а также с протеканием хемосорбционного/химического взаимодействия соединений определяемого элемента и мелкодисперсного металлического палладия [2, 12].

Для выяснения закономерностей поведения предложенного химического модификатора в графитовой печи были исследованы физико-химические процессы термического превращения комплекса Pd(II) с тиомочевинной методом дифференциального термического анализа. Полученная дериватограмма представлена на рис. 2. Видно, что дериватограмма характеризуется рядом эндо- и экзоэффектов, на кривой ДТА, которые сопровождались максимальной скоростью потери массы (экстремумы на кривой ДТГ). Известно, что такие процессы, как дегидратация, возгонка, переход в другое кристаллическое состояние, разрыв связи, плавление, кипение, отмечаются в виде эндотермических пиков, тогда как окислительно-восстановительные процессы и

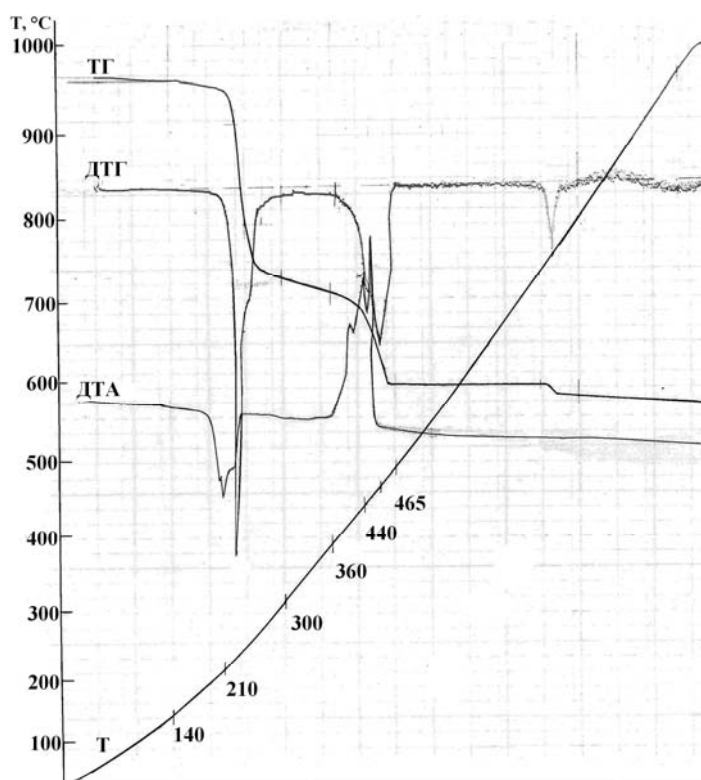


Рис. 2. Дериватограмма $[PdThio_4]Cl_2$

некоторые переходы фаз – в виде экзотермических пиков.

На рис. 2 видно, что комплекс $[PdThio_4]Cl_2$ разлагается ступенчато. На первом этапе в температурном интервале 140-310°C на дериватограмме отмечается эндотермический эффект, который сопровождается максимальной скоростью потери массы. Общая потеря массы на этом этапе составляет 52%, что свидетельствует о частичном разложении комплекса. Вероятно, на первом этапе происходит разрыв части химических связей комплекса, образование свободных радикалов, которые самопроизвольно стабилизируются за счет сопряжения с системой π-связей графита,

активирование поверхности графитового атомизатора продуктами разложения с образованием активных центров в виде оборванных химических связей. Подобные процессы исследованы автором [13] и методом ЭПР установлено появление и стабилизация свободных радикалов при температурах, отвечающих эндоэффектам на стадии пиролиза. Эти процессы ведут к первичной термостабилизации аналита при сравнительно низких температурах за счет метастабильного координирования соединений определяемого элемента на этих активных центрах (хемосорбции). При этом уменьшается диффузия аналита в холодные периферийные зоны атомизатора. Чем раньше начинается первичный пиролиз комплекса Pd(II), тем эффективнее его модифицирующая способность, что подтверждают данные рис.2 и табл.1, 2.

На втором этапе разложения – в интервале температур 360-465°C на дериватограмме отмечается выраженный экзотермический эффект,

сопровождающийся значительной потерей массы, который соответствует восстановлению палладия до свободного металла. Исследование состава продуктов термодеструкции комплекса Pd(II) с тиомочевинной при 1000°C рентгенофазовым методом показало практически полное восстановление Pd(II) до свободного металла.

Как известно, активными формами модификаторов на основе палладия являются металлический восстановленный палладий и/или его оксид [2].

Температурный диапазон восстановления палладия из соединения модификатора должен соответствовать температуре начала взаимодействия двух диспергированных взаимно растворимых твердых металлов (сплавление порошков), которое, согласно [14] начинается при температуре $(0,3 - 0,4) t_{пл}$, где $t_{пл}$ – температура плавления более тугоплавкого компонента. Поскольку температуры плавления исследуемых металлов составляют соответственно (°C): Cd-321; Sb – 630; Pd – 1552, для всех элементов эта температура составляет $0,3 t_{плавл}$ палладия, т.е. 466°C. В табл. 4 приведены значения температуры восстановления палладия из предложенных нами и используемых ранее химических модификаторов.

Таблица 4. Температура восстановления палладия из соединений

№ п/п	Модификатор	Температура восстановления Pd, °C
1	$[PdThio_4]Cl_2$	360-460
2	$PdCl_4^{2-}$	1000-1500 [2, 9]
3	$PdCl_2$	550 [2]
4	$[Pd(C_2O_4)_2]^{2-}$	100-200 [15]

Из данных табл. 4 видно, что из оксалатного комплекса палладий восстанавливается слишком рано, а из $PdCl_2$, особенно при избытке соляной кислоты слишком поздно. В случае $[PdThio_4]Cl_2$ температура появления металлического палладия оптимальна, то есть металлический палладий появляется в аналитической зоне именно в том температурном интервале, когда созданы условия для взаимного растворения палладия и определяемого металла. В то же время ранее используемые модификаторы на основе предварительно восстановленного палладия [2] лишены преимуществ палладийкомплексных химических модификаторов, которые обусловлены наличием органической части модификатора. Кроме того, при их использовании значительно увеличивается продолжительность атомно-абсорбционного определения.

Таким образом, применение комплексного соединения палладия с тиомочевинной при устранении мешающих влияний хлоридной матрицы и термостабилизации аналита по сравнению с известными ранее модификаторами является предпочтительным. В частности, установлена его высокая эффективность при устранении депрессирующего влияния 0,1 М растворов азотной и соляной кислот, хлорида и сульфата натрия при ЭТААС определении кадмия и сурьмы в промышленных растворах.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Алемасовой А.С. за участие в обсуждении результатов.

Список использованной литературы

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев. — М.: Техносфера, 2009. — 782 с.
2. Волынский А.Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. — 2004. — Т. 59, № 6. — С. 566–586.
3. Voth-Beach L.M. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry / L.M. Voth-Beach, D.E. Shrader // J. Anal. At. Spectrom. — 1987. — V. 2. — P. 45–50.
4. Zhuang Z.-X. Study of palladium and citric acid as a mixed matrix modifier for the determination of the volatile elements zinc and cadmium by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Z.-X. Zhuang, P.-Y. Yang, J. Luo, X.-R Wang., Huang B.-L. // Can. J. Appl. Spectrosc. — 1991. — V. 36. — P. 9–14.
5. Volynsky A.B. Comparison of different forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry / A.B. Volynsky, V. Krivan // J. Anal. At. Spectrom. — 1996. — V. 11. — P. 159–164.
6. Волынский А.Б. Применение органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. — 1995. — Т. 50. — С. 2–29.
7. Черняев И. И. Справочник. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / И.И. Черняев. — М.: Наука, 1964. — 338 с.
8. Welz B. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Performance for the determination of 21 elements / B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi // J. Anal. At. Spectrom. — 1992. — V. 7. — P. 1257–1271.
9. Pszonicki L. Behavior of the system: lead-sodium-chloride ions-palladium during atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry / L. Pszonicki, A.M. Essed // Chem. Anal. — 1993. — V. 38. — P. 759–770.
10. Савицкий Е.М. Сплавы палладия / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина. — М.: Наука, 1967. — 213 с.
11. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений / П.И. Крипякевич. — М.: Наука, 1977. — 271 с.
12. Volynsky A. Some processes occurring in graphite furnace used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers / A. Volynsky, S. Tikhomirov, V. Senin V., A. Kashin // Anal. Chim. Acta. — 1993. — V. 248, № 2. — P. 367–377.
13. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе / А.С. Алемасова. — Донецк: ДонГУ, 1997. — 297 с.
14. Кагановский Ю.С. Низкотемпературное образование твердых растворов в поверхностных слоях кристаллов при шлакообразовании диспергированных частиц / Ю.С. Кагановский, Ф. Лофай, А.О. Парицкая // Порошковая металлургия. — 1994. — Т. 6. — С. 6–16.
15. Dollimore D. The thermal decomposition of oxalates / D. Dollimore // Thermochim. Acta. — 1987. — V. 117. — P. 331–363.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

Н.Д. Щепіна КОМПЛЕКС ПАЛАДІЮ(II) З ТІОСЕЧОВИНОЮ ЯК ХІМІЧНИЙ МОДИФІКАТОР В ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНІЙ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНІЙ СПЕКТРОСКОПІЇ ЛЕГКОЛЕТКИХ НЕКАРБІДОУТВОРЮЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Для термостабілізації сполук легколетких некарбідотворюючих елементів при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні в складних об'єктах запропоновано новий хімічний модифікатор – комплекс паладію(II) з тіосечовиною. На модельних системах досліджені високотемпературні процеси перетворення модифікатора в ході атомізації та встановлені фактори, що визначають його ефективність.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, визначення металів, хімічний модифікатор.

N.D. Shchepina PALLADIUM(II) COMPLEX WITH THIOUREA AS A CHEMICAL MODIFIER IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY OF VOLATILE NON CARBIDE-FORMING ELEMENTS

The new chemical modifier palladium(II) complex with thiourea for temperature stabilization of volatile non carbide-forming elements compounds in electrothermal atomic absorption determination in complex composition objects was proposed.

High-temperature processes of proposed modifier transformation during atomization and the factors determining its effectiveness were studied on model systems.

The proposed modifier has a low own nonselective absorption, provides a low-temperature thermal stabilization of analytes compounds during the early pyrolysis stages by step decomposition of the complex and recovery of palladium(II) to the metal, shifts the analytical signal of analytes to a higher temperatures range, leads to increasing of the maximum pyrolysis temperature for cadmium and antimony on 600 and 350 ° C, respectively. The high efficiency of the proposed modifier while eliminating the depressing effect of 0.1 M nitric acid and hydrochloric acid solutions, sodium chloride and sulfate in ETAAS determination of cadmium and antimony in industrial solutions has been shown.

Keywords: *electrothermal atomic absorption spectroscopy, determination of metals, chemical modifier.*

Щепина Наталья Дмитриевна – канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: shnata71@mail.ru

УДК 546.56:54-386

Д.А. Кутолей (ООО «НПЦ РЕАКОМ», г. Днепропетровск), **С. А. Безбородько**, канд.мед.наук, доцент (Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара), **А.В. Штеменко**, д-р хим.наук, проф. (ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»)

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ СРЕДНЕЙ ДЕНТАТНОСТИ

Методами спектрофотометрии и ионометрии исследовано комплексообразование ионов Cu^{2+} с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислотой в присутствии двух дополнительных низкодентатных лигандов – 2-аминоэтанола и этилендиамина в водных растворах. Показано образование смешанолигандных комплексных соединений и рассчитаны их константы устойчивости.

Ключевые слова: смешанолигандные комплексы, ионы меди, гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота.

Комплексоны, как класс полидентатных лигандов, образуют комплексные соединения различного состава, в которых его дентатность может изменяться по отношению к катиону-комплексообразователю [1]. Известны полиядерные комплексные соединения, в которых комплексон как лиганд проявляет по отношению к атомам металла максимальную дентатность [2,3], однако координационная ёмкость центрального иона-комплексообразователя не достигается и соединение по отношению к лигандам является ненасыщенным, и, следовательно, реакционноспособным. Это позволяет проводить целенаправленный синтез комплексных частиц с заданными параметрами – составом координационной сферы, устойчивостью, соотношением разных лигандов [4].

Некоторые комплексоны не могут реализовать свою максимальную дентатность и в случае монокомплексонатов. Так, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ, H_4hedpa), потенциально может образовывать комплексы, реализуя дентатность 7, только в случае полиядерных комплексов [5]. Комплексон аминокарбоксилатного типа – N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота (ГЭИДА, H_2heida), может быть как тетрадентатным, так и тридентатным, легко вступая в реакции дополнения координационной сферы иона-комплексообразователя другими лигандами [6]. На рис.1 показано строение молекул этих комплексонов.