

УДК 543.062:546.56

СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.К. Беклемишев, Ю.Ю. Петрова, О.М. Абрамова, И.Ф. Долманова

(кафедра аналитической химии, <mkb@analyt.chem.msu.ru>)

Изучено влияние азотсодержащих органических соединений (алифатических, ароматических, гетероциклических аминов и аминокислот) на каталитическую активность меди(II) в реакциях окисления гидрохинона пероксидом водорода, проводимых на различных носителях. Разработаны методики сорбционно-каталитического определения имзапира и цистеина на бумажных носителях ($C_n = 1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ М соответственно), а также цистеина и цистина на силикагеле ($C_n = 5 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5}$ М соответственно).

При решении многих медицинских, биологических и экологических задач существует потребность в определении малых количеств азотсодержащих органических соединений и в экспрессных способах осуществления контроля за их содержанием. Например, в медицине важно контролировать содержание биологически активных веществ, вступающих в метаболические и анаболические процессы в организме человека; в фармакологии необходимо контролировать производство выпускаемых препаратов и применяемые дозы; а в экологии – осуществлять экологический мониторинг токсичных соединений, поступающих в биосферу (нитрозоамины, пероксиацилнитраты, пестициды и т.п.).

Известно большое количество хроматографических ($C_n \geq 1$ пг/мл) [1], электрохимических ($C_n \geq 1$ нг/мл) [2] и спектрофотометрических (C_n от 1 мкг/мл) [3] методов определения азотсодержащих органических соединений.

Среди *кинетических* методов определения азотсодержащих соединений различают некаталитические и каталитические методы. *Некаталитические методы* селективны, но, как правило, малочувствительны и часто длительны [4–11]. В последние десятилетия широкое распространение получили *каталитические* методы определения органических соединений [12–18]. Помимо высокой чувствительности ($C_n = 1–10$ нг/мл), эти методы отличаются экономичностью, экспрессностью и простотой аппаратного оформления. Однако каталитические методы, как правило, малоселективны.

Имеется лишь несколько публикаций [19–21], посвященных использованию каталитических методов определения азотсодержащих органических веществ непосредственно на сорбенте после их сорбционного выделения и концентрирования. В то же время разработка сорбционно-каталитических методов опреде-

ления азотсодержащих соединений является перспективной в связи с возможностью повышения селективности определения и создания тест-методик с визуальным контролем скорости. Данная работа, являющаяся продолжением исследований, проведенных в работе [18], направлена на изучение влияния азотсодержащих органических соединений на скорость проводимой на различных носителях катализируемой медью(II) реакции окисления гидрохинона (Гх) пероксидом водорода (в том числе в присутствии динитрила малоновой кислоты – МН) с целью выяснения возможности их определения сорбционно-каталитическим методом. Указанная выше реакция выбрана в качестве индикаторной потому, что она высокочувствительна, получила широкое применение для определения меди(II), в том числе сорбционно-каталитическим методом [22], а также хорошо воспроизводима и проста, так как для ее проведения используют доступные реагенты. В качестве носителей были изучены бумажные фильтры с привитыми хелатообразующими группами.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрохинон (Гх) “ч.д.а.”, очищенный возгонкой, дифенилкарбазид “х.ч.” (без дополнительной очистки), H_2O_2 “ос.ч.”, точную концентрацию которой устанавливали перманганатометрическим методом один раз в месяц. Динитрил малоновой кислоты “ч.”, полученный от докт. хим. наук А.А. Дружинина, перекристаллизовывали из этанола. Исходный раствор $Cu(II)$ содержал 20 г/л меди в 0,01 М азотной кислоте; растворы с более низким содержанием меди(II) готовили разбавлением водой, растворы с содержанием 1 мг/л и менее готовили в день использования.

Растворы производных аденина (теобромин, кофеин, аллопуринол, азатиоприн), α -аминокислот

(глицин, аланин, лизин, цистеин, цистин, метионин, фенилаланин, триптофан, гистидин), гидразина, гептила, нитрозодиметиламина, бензимидазола, имидазола и ноотропила квалификации “ч.д.а.” (*Reanal* и *Pe-axim*), готовили растворением точных навесок или аликвот в воде. Перечисленные выше и остальные реактивы (“ч.д.а.” и “х.ч.”) использовали без дополнительной очистки.

Буферные растворы готовили из уксусной, борной и фосфорной кислот (0,04 М) добавлением необходимых количеств раствора 0,2 М NaOH. Фосфатный буферный раствор (рН 4–8) готовили доведением определенного объема раствора 1/15 М KH_2PO_4 раствором 1/15 М $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 100 мл. Для приготовления боратного буферного раствора (рН 7,5) в 0,05 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ добавляли 0,1 М раствор хлороводородной кислоты до установления необходимого значения рН. Для изучения влияния полиэтиленimina использовали фталатный буферный раствор (рН 5–6), который готовили из 0,05 М раствора $\text{NaHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ и 0,1 М раствора NaOH.

В работе использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой водопроводной воды в дистилляторе “ДЭ-4-2М”, а также дистиллированную воду, дополнительно пропущенную через катионо- и анионообменники.

В качестве носителей изучали фильтровальную бумагу и бумажные фильтры с привитыми комплексообразующими группами. Сорбенты на основе фильтровальной бумаги представляли собой диски беззольного фильтра (“синяя лента”) диаметром 2,5 см с химически привитыми группами: гексаметилендиамина (ГМДА-фильтр) и диэтилентриаминтетраацетата (ДЭТАТА-фильтр) или без них (ФБ). Прививка осуществлена Г.И. Цизиным согласно [23, 24]. В работе использовали также силикагели (АО “Сорбполимер” г. Краснодар) в виде пластин для тонкослойной хроматографии с различной толщиной слоя и зернением на полимерной и алюминиевой подложках.

Для измерения светопоглощения растворов и бумажных фильтров использовали фотометр КФК-3, а для измерения коэффициента отражения сорбентов – портативный рефлектометр “Эконикс”. Для нанесения аликвот растворов на носители использовали микродозаторы типа “Eppendorf”. Значения рН растворов измеряли с помощью ионметра И-130 с точностью $\pm 0,01$.

Методика проведения реакции гидрохинон–Cu(II)– H_2O_2 на поверхности бумажных фильтров. В середину бумажного фильтра (с привитыми группами или без них) наносили: 0,5 мкл буферного раствора (рН 5,6 или 8,0–8,8), 1 мкл раствора меди(II), 0,5–1 мкл раствора органического соединения, 1 мкл

раствора H_2O_2 (9 М), 1,5 мкл раствора гидрохинона (0,4 М). При других порядках смешения окраска была менее интенсивной, что связано, в частности, с более сильным размыванием окрашенного пятна. После того как каждая нанесенная аликвота первых трех растворов впитывалась, фильтр высушивали струей сжатого воздуха до визуального отсутствия влаги. Измерение оптической плотности фильтров проводили по ранее разработанной методике [25]: после нанесения предпоследнего раствора (H_2O_2) фильтр, не высушивая, зажимали между двумя стеклянными пластинками (55×24 мм) и помещали в фотометр перпендикулярно световому потоку, устанавливали темновой ток прибора и нулевую оптическую плотность. Затем фильтр вынимали, высушивали, наносили последний раствор (гидрохинон) и, не высушивая, измеряли оптическую плотность так же, как это делали при установке ее нулевого значения. Началом реакции считали момент нанесения раствора гидрохинона; в качестве аналитического сигнала использовали оптическую плотность образца, измеренную через 5 мин (A_5) при 490 нм.

Методика проведения реакции гидрохинон–Cu(II)– H_2O_2 –МН на поверхности SiO_2 (зернение 8–12 мкм, толщина слоя 160 мкм, алюминиевая подложка). На поверхность силикагеля с помощью микродозатора наносили: 3 мкл фосфатного или фталатного буферного раствора (рН 5,0), 3 мкл раствора азотсодержащего органического соединения, 3 мкл раствора Cu(II) или 3 мкл H_2O (в случае некаталитической реакции), 3 мкл 6,6 М раствора H_2O_2 , 2 мкл 0,2 М раствора динитрила малоновой кислоты (МН), 3 мкл 0,4 М раствора гидрохинона. После нанесения всех растворов, кроме последнего, носитель высушивали потоком сжатого воздуха. После нанесения раствора гидрохинона включали секундомер. О скорости реакции судили по аналитическому сигналу – коэффициенту отражения сорбента при 660 нм, измеренному через 4 мин после начала реакции (X_4).

Обсуждение результатов

Для определения азотсодержащих органических соединений по их влиянию на каталитическое действие меди(II) прежде всего были экспериментально выбраны модельные системы, включающие индикаторную реакцию и конкретный носитель. Критерием выбора служила максимальная каталитическая активность меди(II) и хорошая воспроизводимость результатов измерения аналитического сигнала.

Реакцию окисления гидрохинона пероксидом водорода проводили на бумажных фильтрах с привитыми ГМДА-группами (ГМДА-фильтр), на которых каталитический эффект меди(II) в данной реакции максимален [22], и без них (ФБ). Реакцию гидрохинон – H_2O_2 – МН на силикагеле со средним размером

частиц 8–12 мкм и толщиной слоя 160 мкм на алюминевой подложке. Такой выбор носителей обусловлен низкими границами определяемых содержаний катализатора – меди(II) ($5 \cdot 10^{-6}$ мкг на ГМДА-фильтрах, $2,5 \cdot 10^{-5}$ мкг на ФБ и $3 \cdot 10^{-4}$ мкг на SiO_2), относительной быстротой появления голубой окраски в присутствии МН (через 4–6 мин) и ее устойчивостью, а также удобством использования, доступностью и дешевой сорбентов. Проведенные исследования показали, что на микрокристаллической целлюлозе и пенополиуретане нижние границы определяемых содержаний меди(II) выше; кроме того, увеличивается время появления голубой окраски конечного продукта.

Прежде всего было изучено действие органических соединений на скорость *некаталитической реакции* в отсутствие меди(II). Считали, что соединение влияет на протекание реакции, если аналитический сигнал – оптическая плотность или коэффициент отражения продуктов реакции, измеренные через фиксированное время, изменялись более, чем на величину $3s_0$ (s_0 – стандартное отклонение контрольного опыта). Если скорость реакции A_5 возрастала (или значение X_4 убывало) в присутствии данного компонента по сравнению с сигналом контрольного опыта, то говорили об активирующем действии органического соединения; в противоположном случае – об ингибирующем действии.

Из широкого круга изученных веществ в реакции $\text{Гх}-\text{H}_2\text{O}_2$ на фильтровальной бумаге (ФБ) наиболее заметное влияние на скорость реакции оказывают ароматические и гетероциклические амины (10^{-2} – $0,1$ М), ГМДА (10^{-5} – 10^{-3} М) и гистидин ($0,1$ М). В случае ГМДА и гетероциклических аминов характер влияния на скорость реакции в растворе и на ФБ совпадает. При этом на ФБ ингибирующий эффект ГМДА больше, а активирующий или ингибирующий эффект гетероциклических аминов ниже, чем в растворе.

На бумажных носителях с привитыми ГМДА-группами круг соединений, влияющих на скорость некаталитической реакции $\text{Гх}-\text{H}_2\text{O}_2$, изменяется: некоторые амины, оказывающие заметный эффект на ФБ, на ГМДА-фильтрах не влияют на скорость индикаторной реакции, и наоборот, на ФБ ряд аминов не влияет на скорость реакции, а на ГМДА-фильтрах влияет. Так при переходе от ФБ к ГМДА-фильтрам наблюдаем “усиление положительного эффекта” амина, т.е. его действие изменяется: от ингибирования – к отсутствию влияния (например, дифениламин, *n*-фенилендиамин, *n*-нитроанилин, хинолин, аллопуринол); от отсутствия влияния – к активированию (некоторые алифатические амины, 2-аминобензойная кислота и ее производные, глицин, цистеин); а уже имеющееся на ФБ активирующее действие усиливается

(на ГМДА-фильтрах активируют более низкие концентрации амина – *n*-диметиламинобензальдегида, 1-нафтиламина, пиридина, 2,2'-дипиридила).

Влияние ароматических, гетероциклических аминов и ГМДА в реакции $\text{Гх}-\text{H}_2\text{O}_2$ можно объяснить, вероятно, образованием промежуточного активного комплекса [Гх–амин]. Такие комплексы существуют благодаря водородным связям или другим межмолекулярным взаимодействиям. Если подобный комплекс амина с гидрохиноном окисляется быстрее, чем свободный гидрохинон, то наблюдается активирование, если медленнее – ингибирование.

При проведении реакции $\text{Гх}-\text{H}_2\text{O}_2$ – МН на силикагеле было показано, что α -аминокислоты, ароматические и гетероциклические амины в изученном интервале концентраций не влияют на скорость некаталитической реакции.

С целью изучения влияния азотсодержащих органических соединений на скорость *каталитического* окисления провели реакцию $\text{Гх}-\text{Cu(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$ на ФБ, ГМДА-фильтрах, медьсодержащих ГМДА-фильтрах (Cu/ГМДА-фильтрах) и в присутствии МН – на силикагеле. Полученные результаты сравнили с данными [18] для растворов и с описанными выше данными для некаталитической реакции, проведенной на сорбентах.

В случае проведения индикаторной реакции $\text{Гх}-\text{Cu(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$ на ФБ и ГМДА-фильтрах использовали $1,6 \cdot 10^{-9}$ моль меди(II), на SiO_2 – $9,4 \cdot 10^{-11}$ и $2,3 \cdot 10^{-10}$ моль меди(II), т.е. минимальное количество, вызывающее каталитический эффект, удобный для измерения. Кроме того, реакцию $\text{Гх}-\text{Cu(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$ проводили на медьсодержащем сорбенте – Cu/ГМДА-фильтрах [28], где присутствовало относительно большое количество меди ($8 \cdot 10^{-7}$ моль).

Изучение влияния органических соединений на скорость каталитической реакции $\text{Гх}-\text{Cu(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$ показало, что среди большого числа исследованных соединений на носителях (ФБ, ГМДА, Cu/ГМДА-фильтрах и SiO_2) заметное влияние в присутствии меди(II) начинают (по сравнению с некаталитической реакцией) оказывать акриламид (активирование), этилендиамин (активирование) и аминокислоты (ингибирование). Влияние ароматических аминов на каталитическую активность меди(II) в реакции, проводимой на носителях, в целом сохраняется таким же, как ее влияние на скорость некаталитической реакции, однако это влияние трудно отделить от эффекта окисления самих ароматических аминов пероксидом водорода, которое почти во всех случаях имеет место. При таком окислении образуются иные (чем при окислении гидрохинона) продукты реакции, что затрудняет сопоставление результатов. Влияние гетероциклических аминов в присутствии меди уси-

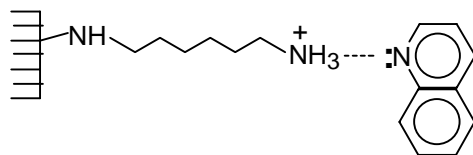
ливается по сравнению с их активирующим или ингибирующим действием в некаталитической реакции (табл. 1).

Все изученные соединения на ФБ ведут себя практически так же, как в растворе. Лиганды, образующие устойчивые комплексы с ионами меди(II) – 1,10-фенантролин, хинолин, а также аминокислоты ингибируют катализатор. Исключение составляют аденин, имидазол и их производные, которые в растворе ингибируют, а на ФБ активируют каталитическое действие меди(II), что связано, возможно, с разным составом каталитически активных промежуточных комплексов в растворе и на носителе.

На бумажных носителях с привитыми ГМДА-группами по сравнению с ФБ и раствором характер влияния изученных азотсодержащих органических соединений на скорость индикаторной реакции в основном сохраняется, но в некоторых случаях (так же, как и для некаталитической реакции) эффект, наблюдающийся на ФБ, исчезает (например, в случае бутиламина, анилина, α -нафтиламина, хинолина, аллопуринола, глицина). Такое явление можно объяснить тем, что вместо вхождения модельного соединения в каталитически активный комплекс, содержащий медь(II), оно связывается с привитыми ГМДА-группами, благодаря взаимодействию с протонированными атомами азота за счет водородных связей или иных межмолекулярных взаимодействий. Например, для хинолина можно было бы представить себе связывание с привитыми ГМДА-группами так, как это показано на схеме 1.

Схема 1

Связывание хинолина с привитыми ГМДА-группами



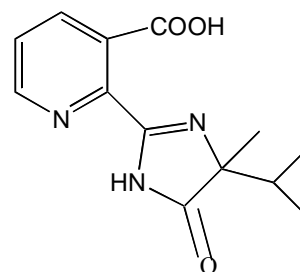
Нельзя исключить и конкурентное комплексобразование ГМДА-групп носителя и изучаемого соединения в активном промежуточном комплексе меди(II).

На носителях с привитыми ГМДА-группами (в том числе на медьсодержащих сорбентах) наиболее сильным активирующим действием в широком диапазоне концентраций обладают такие гетероциклические амины, как пиридин и 2,2'-дипиридил, известные как сильные активаторы индикаторной реакции в растворе, и имазапир (производное имидазолинона, схема 2). Имазапир начинает оказывать заметное действие на скорость индикаторной реакции на медьсо-

держателем ГМДА-фильтре при достаточно низких концентрациях (порядка 10^{-4} М).

Схема 2

Имазапир



При проведении реакции Гх – Cu(II) – H₂O₂ на SiO₂ в присутствии малонитрила обнаружено, что по сравнению с раствором (как и в случае проведения реакции на фильтровальной бумаге) имидазол и бензимидазол активируют каталитическое действие меди(II). При этом на примере имидазола показано, что характер влияния на скорость индикаторной реакции зависит от соотношения имидазол:медь(II). В случае относительно небольшого избытка имидазола (соотношение имидазол:медь(II) менее 300:1) образуются ненасыщенные комплексы меди(II), способные включать в координационную сферу еще и молекулы пероксида водорода и поэтому каталитически активные в индикаторной реакции. В случае большего избытка имидазола (более 300:1) образуются координационно насыщенные комплексы, присоединение к которым дополнительного лиганда-окислителя невозможно.

Так же как и на ФБ, на SiO₂ ингибирующее действие на скорость индикаторной реакции оказывают аминокислоты (цистеин, гистидин), гидразин и его производные, в том числе и гептил. При этом минимальные концентрации этих соединений, оказывающие влияние на скорость реакции, в большинстве случаев выше, чем на фильтровальной бумаге (табл. 1).

Помимо указанных в табл. 1 органических соединений было изучено (на примере полиэтиленimina [–CH₂–CH(NH)–]_n) влияние на каталитическую активность меди(II) в реакции Гх – H₂O₂ – МН полимеров, состоящих из азотсодержащих мономерных звеньев. Было показано, что в растворе при концентрации полимера 10^{-3} – 10^{-7} М (молярная масса по макромолекуле) наблюдается ингибирование каталитического действия меди(II); при концентрациях $<10^{-7}$ М ингибирующий эффект уменьшается и при концентрациях 10^{-9} – 10^{-10} М наблюдается активирующее действие полимера. На кремнеземе действие полимера отличается от его действия в растворе:

Таблица 1

Действие азотсодержащих органических соединений на скорость реакции $Gx - Cu(II) - H_2O_2$, проводимой на бумажных носителях и кремнеземе: “акт” – активирование, “инг” – ингибирование, “нет” – не оказывает действия, “–” – не изучали ($Gx - Cu(II) - H_2O_2$ на бумажных носителях: $6 \cdot 10^{-7}$ моль Gx , $9 \cdot 10^{-6}$ моль H_2O_2 , pH 8,0; $Gx - Cu(II) - H_2O_2 - MN$ на SiO_2 : $1 \cdot 10^{-6}$ моль Gx , $2 \cdot 10^{-5}$ моль H_2O_2 , $4 \cdot 10^{-7}$ моль MN , pH 5,0)

Носитель	ФБ	ГМДА-фильтр	Cu-ГМДА-фильтр	SiO ₂
Концентрация катализатора – меди(II), моль				
	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$ или $9,4 \cdot 10^{-11}$ ***
Азотсодержащее органическое соединение	Концентрация азотсодержащего органического соединения, М			
Антралиловая кислота	10^{-2} , инг*	10^{-1} , инг*	10^{-1} , инг*	–
N-фенил-2-аминобензойная кислота	нет	10^{-2} , инг*	10^{-2} , инг*	–
Акриламид	–	–	1, акт	–
n-Бутиламин	10^{-2} , инг	нет	нет	–
Этилендиамин	10^{-2} , акт	10^{-1} , акт	10^{-1} , акт	–
ГМДА	10^{-5} , инг	10^{-1} , инг	10^{-1} , инг	–
Анилин	10^{-1} , инг*	нет	нет	–
N-Диметиламинобензальдегид	10^{-1} , инг*	нет	нет	–
α-Нафтиламин	10^{-1} , инг*	нет	нет	–
Гидразин	$5 \cdot 10^{-4}$, инг	–	–	10^{-2} , инг
Фенилгидразин	10^{-3} , инг	10^{-2} , акт	10^{-1} , акт	–
2,4-Динитрофенилгидразин	нет	10^{-1} , акт	нет	–
Гептил	10^{-2} , инг	–	–	10^{-1} , инг
Пиридин	10^{-1} , акт	10^{-3} , акт	10^{-4} , акт	–
Хинолин	1, инг	нет	10^{-2} , инг	–
2,3-Диоксоиндол	–	–	10^{-1} , акт**	–
2,2'-Дипиридил	10^{-3} , акт	10^{-3} , акт	10^{-3} , акт	–
1,10-Фенантролин	10^{-2} , инг	10^{-2} , инг	нет	–
АТФ	10^{-2} , акт	10^{-2} , акт	10^{-2} , акт	–
Теобромин	10^{-2} , акт	10^{-2} , акт	10^{-1} , акт	–
Аллопуринол	10^{-1} , акт	нет	нет	–
Гистамин	10^{-2} , акт; 10^{-1} , инг	10^{-1} , акт	10^{-1} , акт	10^{-1} , инг
Азатиоприн	10^{-3} , акт	10^{-1} , акт	10^{-2} , акт	–
Имидазол	10^{-3} , акт	–	–	10^{-1} , инг; 10^{-1} , акт***
Бензимидазол	10^{-4} , акт	–	–	10^{-3} , акт
Имазапир	–	10^{-3} , акт	10^{-4} , акт	–
Глицин	10^{-2} , инг	нет	нет	–
Аланин	10^{-2} , инг	1, инг	10^{-1} , инг	–
Лизин	10^{-4} , инг	10^{-1} , инг	10^{-4} , инг	–
Метионин	10^{-2} , инг	10^{-2} , инг	10^{-2} , инг	–
Фенилаланин	10^{-3} , инг	10^{-2} , инг	10^{-2} , инг	–
Гистидин	10^{-3} , инг	10^{-2} , инг	10^{-2} , инг	10^{-1} , инг
Цистеин	$5 \cdot 10^{-4}$, инг	–	–	$5 \cdot 10^{-5}$, инг

Примечания. * Образование окрашенных продуктов при окислении самого изучаемого органического соединения.

** Изучаемое соединение имеет собственную окраску. АТФ – аденозинтрифосфат.

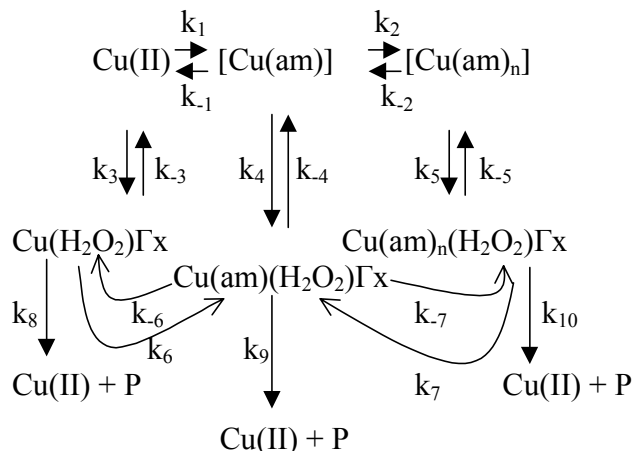
активирующее действие полиэтиленимина наблюдается в более широком интервале концентраций (10^{-3} – 10^{-9} М). Различие влияния полимера в растворе и на носителе связано, возможно, с взаимодействием его аминных групп с кислородными группами носителя.

Для выяснения причин и объяснения характера влияния азотсодержащих органических соединений на каталитическую активность меди(II) в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода более подробно были изучены 2,2'-дипиридил, известный как эффективный активатор в растворе, гексаметилендиамин – аналог привитых ГМДА-групп, не только связывающих медь(II), но и увеличивающих ее каталитический эффект, а также имазапир, интересный не только как соединение, имеющее структуру, подобную 2,2'-дипиридилу, и активирующее индикаторную реакцию на носителе (табл. 1), но и как гербицид, определение которого актуально.

Характер влияния выбранных соединений на каталитическую активность меди в индикаторной реакции рассмотрим на примере имазапира. При введении имазапира в реакцию, проводимую в растворе, как и в случае ГМДА и 2,2'-дипиридила, форма зависимости скорости реакции от pH изменяется незначительно – максимум сохраняется в области pH 7–10. Наблюдается сложная зависимость скорости реакции от концентрации имазапира, как и в случае ГМДА и 2,2'-дипиридила: с увеличением концентрации амина активирование (10^{-6} – 10^{-5} М) сменяется ингибированием (10^{-5} – 10^{-4} М) (рисунок). На ФБ характер зависимости скорости индикаторной реакции Гх–Cu(II)–H₂O₂ от концентрации имазапира, так же как и в случае 2,2'-дипиридила и ГМДА, резко меняется по сравнению с раствором: бумажная матрица упрощает вид зависимостей, на которых в этом случае в исследованном интервале концентраций нет

Схема 3

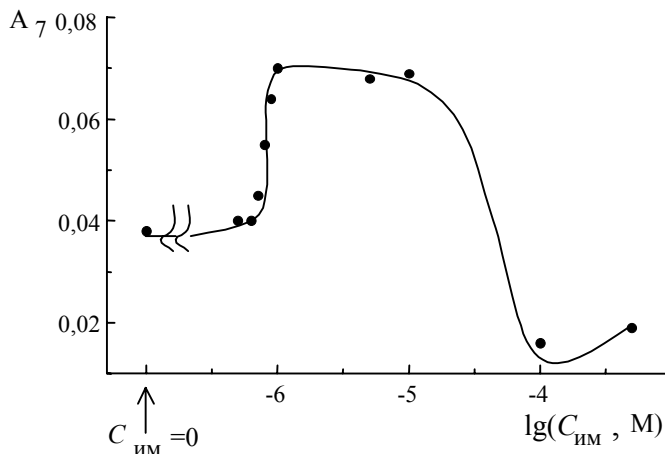
Возможные состояния меди(II) в каталитической реакции Гх – H₂O₂ в присутствии азотсодержащих соединений (ам) (P – продукт реакции, k – константа скорости, Гх – гидрохинон; для упрощения заряды опущены)



переходов от активирования к ингибированию – кривая выходит на плато. На ГМДА-фильтрах по сравнению с раствором имазапир проявляет свое активирующее действие при более низких содержаниях (10^{-10} – 10^{-8} моль).

На примере имазапира было показано, что на бумажном носителе, в том числе и с привитыми ГМДА-группами, диапазон активирования существенно расширяется по сравнению с раствором. Вероятно, данный факт можно объяснить изменением структуры и состава каталитически активного комплекса на носителе по сравнению с раствором. Возможно также, что на носителе устойчивость каталитически активного комплекса меняется за счет связывания имазапира не только ионами меди, закрепленными на бумаге, но и гидроксильными группами целлюлозы.

Для объяснения характера влияния ГМДА, 2,2'-дипиридила и имазапира на скорость каталитической индикаторной реакции рассмотрим схему 3, предложенную ранее для катализируемого медью(II) окисления гидрохинона H₂O₂ в растворе в присутствии азотсодержащих активаторов [29, 30]. Если с наибольшей скоростью продукт образуется из промежуточного комплекса Cu(am)(H₂O₂)Гх, а с наименьшей – из Cu(am)_n(H₂O₂)Гх ($k_{10} < k_8 < k_9$), то с увеличением концентрации азотсодержащего соединения скорость реакции будет возрастать и наблюдаться активирование, а затем при образовании комплексов с большим числом молекул амина скорость реакции будет падать и становиться даже ниже, чем в отсутствие азотсодержащего соединения, т.е. будет происходить ингибирование катализатора (схема 3).



Влияние концентрации имазапира на скорость реакции Гх–Cu(II)–H₂O₂ в водном растворе (концентрации: $2,25 \cdot 10^{-3}$ М Гх, $0,45$ М H₂O₂, $1,6 \cdot 10^{-3}$ М Cu(II); pH 8,0)

Т а б л и ц а 2

Метрологические характеристики сорбционно-каталитического определения азотсодержащих органических соединений на бумажных носителях и на SiO₂

Соединение	Индикаторная реакция	Носитель	Диапазон определяемых концентраций, М	<i>s_r</i> (С, М)
Имазапир	Гх–Cu(II)–H ₂ O ₂	ГМДА-фильтр	1·10 ⁻³ –3·10 ⁻²	0,13 (1·10 ⁻³)
Цистеин	Гх–Cu(II)–H ₂ O ₂ –МН	ФБ	5·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻²	0,17 (1·10 ⁻³)
Цистеин	Гх–Cu(II)–H ₂ O ₂ –МН	SiO ₂	5·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻³	0,19 (1·10 ⁻⁴)
Цистин	Гх–Cu(II)–H ₂ O ₂ –МН	SiO ₂	8·10 ⁻⁵ –5·10 ⁻⁴	0,11 (1·10 ⁻⁴)
Полиэтиленимин	Гх–Cu(II)–H ₂ O ₂ –МН	SiO ₂	5·10 ⁻⁹ –1·10 ⁻³	0,10 (1·10 ⁻⁸)

В целом действие органических соединений на каталитическую активность меди(II) в растворе и на бумажных носителях можно связать с образованием комплексов катализатора с органическими лигандами и, соответственно, с влиянием лигандов на эффективный заряд иона металла.

Аналогичный вывод был сделан на основе изучения влияния азотсодержащих органических соединений на каталитическую активность марганца(II) при проведении окислительно-восстановительной реакции в растворе [31]. При координировании ионом марганца(II) гетероциклических аминов каталитическая активность ионов марганца повышается; в случае же алифатических аминов наблюдается ингибирование. Ингибирующее действие алифатических аминов авторы объясняют уменьшением эффективного положительного заряда на ионе марганца, а усиление каталитической активности марганца при образовании комплекса с гетероциклическими азотсодержащими соединениями – тем, что отрицательный заряд, имеющийся на атоме кислорода фенолят-иона – восстановителя, делокализуется по π-системе лиганда.

Полагают, что чем прочнее связь марганец–лиганд, тем выше каталитическая активность марганца(II). Сходная ситуация, вероятно, может иметь место и в нашем случае.

Проведенное нами исследование на примере катализируемой ионами Cu(II) реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода показало, что ряд азотсодержащих органических соединений оказывает заметное влияние на каталитическую активность меди(II) в реакциях, проводимых на бумажных носителях и силикагеле. Это позволило разработать методики сорбционно-каталитического определения имазапира и цистеина в присутствии цистина на бумажных носителях ($C_H = 1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ М, соответственно) и отдельного определения цистеина и цистина ($C_H = 5 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5}$ М, соответственно), а также определения полиэтиленимина на кремнеземе ($C_H = 5 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М, табл. 2). Подробные методики описаны в экспериментальной части статьи. Методика определения полиэтиленимина применена при анализе проб после сорбции полимера на целлюлозе; имазапира – при анализе морковного сока и почвенных вытяжек [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quirino J.P., Terabe Sh.* // Anal. Chem. 1998. **70**. P. 149.
2. *Ванифатова Н.Г., Исакова Н.В., Колычева Н.В.* и др. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 62.
3. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Евгеньева И.И.* // ЖАХ. 1998. **53**. С. 650.
4. *Марк Г., Рехниц Г.* Кинетика в аналитической химии. М., 1972. С.167.
5. *Ryan M.A., Ingle J.D.* // Anal. Chem. 1980. **52**. P. 2177.
6. *Tabacco A., Bardelli F., Meitattini F., Taril P.* // Clin. Chim. Acta. 1980. **104**. P. 405.
7. *Pelizzetti E., Mentasti E., Pramauro E., Giraudi G.* // Anal. Chim. Acta. 1976. **85**. P. 161.
8. *Momose T.* // Clin. Chim. Acta. 1981. **114**. P. 297.
9. *Крейнгольд С.У., Антонов В.Н., Юталь Е.М.* // ЖАХ. 1977. **32**. С. 1618.
10. *Xenakis A.G., Karayannis M.I.* // Anal. Chim. Acta. 1984. **159**. P. 343.
11. *Steinhart H.* // Anal. Chem. 1979. **51**. P. 1012.
12. *Wenck H., Kruska G., Lohrie R., Diemann E.* // J. Chem. Educ. 1988. **65**. P. 633.
13. *Каменцева О.В., Золотова Г.А., Долманова И.Ф.* // ЖАХ. 1988. **43**. С. 1699.
14. *Mori H., Natsume K.* // Anal. Sci. 1987. **3**. P. 581. Цит. по: Chem. Abstr. 108:123848.

15. Mori H., Sakai K., Yamashina K., Hirata S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1991. **64**. P. 3634.
16. Carmona M., Silva M., Perez-Bendito D. // Microchem. J. 1993. **48**. P. 50.
17. Исаев Р.Н. // Завод. лабор. 1996. **62**. С. 5.
18. Буданова Н.А., Золотова Г.А., Смирнова Е.Б., Долманова И.Ф. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 91.
19. Капанадзе А.Л., Беклемисhev М.К., Долманова И.Ф. // ЖАХ. 1999. **54**. С. 1182.
20. Буданова Н.А., Золотова Г.А., Долманова И.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 182.
21. Золотова Г.А., Долманова И.Ф., Стрельцова И.Д. // ЖАХ. 1984. **39**. С. 1886.
22. Петрова Ю.Ю., Беклемисhev М.К., Бажанова Н.А., Дружинин А.А., Долманова И.Ф. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 318.
23. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. // ЖНХ. 1988. **33**. С. 2617.
24. Цизин Г.И., Михура И.В., Формановский А.А. и др. // ЖНХ. 1990. **35**. С. 960.
25. Beklemishev M.K., Stoyan T.A., Dolmanova I.F. // Analyst. 1997. **122**. P. 1161.
26. Николаев Л.А., Корпусова Р.Д. // ЖФХ. 1956. **30**. С. 2831.
27. Корпусова Р.Д., Николаев Л.Н. // Научные доклады высшей школы. 1958. № 2. С. 233.
28. Beklemishev M.K., Petrova Yu.Yu., Dolmanova I.F. // Mikrochim. Acta. 2001. **136**. P. 35.
29. Долманова И.Ф., Поддубиенко В.П., Пешкова В.М. // ЖАХ. 1973. **28**. С. 592.
30. Маров И.Н., Смирнова Е.Б., Беляева В.К., Долманова И.Ф. // Коорд. химия. 1975. **1**. С. 384.
31. Rund J.V., Claus K.G. // Inorg. Chem. 1968. **7**. P. 860.

Поступила в редакцию 10.09.02

SORPTION-CATALYTIC DETERMINATION OF THE NITROGEN-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS

M.K. Beklemishev, Yu.Yu. Petrova, O.M. Abramova, I.F. Dolmanova

(Division of Analytical Chemistry, <mkb@analyt.chem.msu.ru>)

The influence of N-containing organic compounds (aliphatic, aromatic, and heterocyclic) on the catalytic action of Cu(II) in the reaction of hydroquinone oxidation by hydrogen peroxide carried out on various surfaces has been studied. The procedures for the sorption-catalytic determination of imazapyr and cysteine on paper supports have been developed (the lower limits of determination are $1 \cdot 10^{-3}$ and $5 \cdot 10^{-4}$ M respectively) along with the procedures for the determination of cysteine and cystine on silica gel (the lower limits of determination are $5 \cdot 10^{-5}$ and $8 \cdot 10^{-5}$ M respectively).