



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 049 986** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **G 01 N 21/63, 21/78**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5048145/25, 18.06.1992

(46) Дата публикации: 10.12.1995

(56) Ссылки: 1. Патент США N 4762799, кл. G 01N 21/77, 09.08.88. 2. Патент США N 4820647, кл. G 01N 21/78, 11.04.89.

(71) Заявитель:

Институт химической физики им.Н.Н.Семенова
РАН

(72) Изобретатель: Старостин А.В.,
Петров Н.Х., Громов С.П., Алфимов М.В.

(73) Патентообладатель:

Старостин Андрей Викторович,
Петров Николай Христофорович,
Громов Сергей Пантелеймонович,
Алфимов Михаил Владимирович

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

(57) Реферат:

Использование: аналитическая химия.
Сущность изобретения: в способе
определения ионов металлов в растворах с
использованием краун-эфиров, при

регистрации изменения донорно-акцепторных
свойств краун-эфиров исследуемый раствор
подвергают воздействию внешнего
электромагнитного поля. 3 ил. 1 табл.

RU 2 049 986 C1

RU 2 049 986 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 049 986** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **G 01 N 21/63, 21/78**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5048145/25, 18.06.1992

(46) Date of publication: 10.12.1995

(71) Applicant:
Institut khimicheskoy fiziki im.N.N.Semenova RAN

(72) Inventor: Starostin A.V.,
Petrov N.Kh., Gromov S.P., Alfimov M.V.

(73) Proprietor:
Starostin Andrej Viktorovich,
Petrov Nikolaj Khristoforovich,
Gromov Sergej Pantelejmonovich,
Alfimov Mikhail Vladimirovich

(54) **METHOD OF DETECTION OF IONS OF METALS IN SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry. SUBSTANCE:
in agreement with method of detection of
ions of metals in solutions there are used
crown esters. For registration of change of

donor-acceptor properties of crown esters
analyzed solution is subjected to action of
external electromagnetic field. EFFECT:
enhanced authenticity of method. 3 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к способам аналитического определения концентрации ионов металлов в растворе, в которых исследуемый материал возбуждается электромагнитным излучением и в результате этого испускает свет. Преимущественная область использования аналитическая химия.

В последнее время появились новые способы аналитического определения малых концентраций металлов, основанные на способности краун-эфиров селективно связывать катионы металлов, в том числе щелочных и щелочноземельных. Эти способы имеют высокую чувствительность благодаря тому, что при комплексообразовании изменяются донорно-акцепторные свойства краун-эфира.

Известные способы определения металлов, использующие краун-эфиры, отличаются, в основном, методом регистрации образующихся комплексов краун-эфиров с ионами металлов. Наибольшее распространение получили спектрофотометрические методы регистрации.

Известен способ спектрофотометрического определения ионов лития с использованием краун-эфиров. В исследуемый водный раствор вводят краун-эфир в концентрации 0,1-10 мМ. При этом происходит селективное образование комплекса краун-эфира с литием. Комплекс экстрагируют органическим растворителем для того, чтобы избежать влияния примесей на поглощение, и спектрофотометрически измеряют концентрацию комплекса. Чувствительность способа составляет 1 мМ ионов лития в исследуемом образце (растворе).

Известно спектрофотометрическое определение щелочных металлов в водных растворах с использованием краун-эфира, химически связанного с анионным красителем. Образующийся при связывании металлов комплекс экстрагируют органическим растворителем. Чувствительность метода составляет 10-12 мМ. Ухудшение чувствительности объясняется трудностью измерения изменения максимума бесструктурной полосы красителя в спектре поглощения. Этот фактор снижает точность определения концентрации как с применением анионных, так и катионных красителей.

Разновидности этой методики, отличающиеся использованием различных краун-эфиров, описаны также в других патентах. В них для определения ионов калия и лития предлагается использовать трифторметилзамещенный 15-азакраун-5- и 12-азакраун-4. Причем литий может быть определен с точностью 1 мМ, а калий не хуже 5 мМ.

К недостаткам известных способов следует отнести прежде всего необходимость экстракции с целью избежать искажения спектра поглощения комплекса металла с краун-эфиром примесями, неизбежно присутствующими в исходном образце (растворе). Другой недостаток способов заключается в принципиальной необходимости использования системы двух несмешивающихся растворителей. Этим ограничивается количество пригодных растворителей, поскольку не всегда можно

подобрать фазы с такими свойствами.

Ряд способов, обладающих также достаточно высокой чувствительностью, основан на флуоресцентном анализе с использованием молекулярного зонда, представляющего собой молекулу катион-селективного краун-эфира, содержащего фрагмент красителя. При добавлении катиона металла в водный раствор происходит его связывание фрагментом краун-эфира. Одновременно изменяется спектр флуоресценции входящего в молекулу реагента красителя вследствие значительного Стоксова сдвига. Так, в присутствии 0,2 мМ перхлората кальция максимум флуоресценции красителя смещается от 642 до 578 нм. Вместе с тем происходит изменение интенсивности флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции при образовании комплекса кальция с краун-эфиром возрастает от 0,33 до 0,64. Для измерения флуоресценции комплекс экстрагируют органическим растворителем, как и в способах спектрофотометрических.

Известно использование флуоресцентного метода для селективного определения натрия [1] Был применен хроматографический 15-краун-5-эфир. Флуориметр специальной конструкции позволяет измерить концентрации ионов натрия в водных образцах до 20 мМ. Чувствительность ограничена необходимостью определения малого изменения интенсивности широкой полосы спектра флуоресценции, которая незначительно изменяется при комплексообразовании. Следует отметить, что чувствительность определения натрия методами с использованием краун-эфиров ниже, чем у других металлов.

Недостатком флуоресцентных способов анализа является ограничение чувствительности точностью определения малого изменения интенсивности широкой полосы спектра флуоресценции. Такой недостаток является общим для всех спектральных способов регистрации как в спектре флуоресценции, так и в спектре поглощения при комплексообразовании происходит сдвиг максимума широкой бесструктурной полосы и изменение ее интенсивности, а точнее количественная регистрация этих изменений требует сложного анализа из-за их недостаточной величины. При этом возможность дальнейшего увеличения чувствительности ограничена структурой полосы электронного поглощения.

Наиболее высокой чувствительностью обладает способ анализа, рассматриваемый как прототип [2] предлагается способ определения ионов калия, лития и натрия в водном растворе. В исследуемый раствор вводят краун-эфир и краситель. Определение проводят спектрофотометрическим методом. При образовании комплекса краун-эфира с катионом металла происходит изменение донорно-акцепторных свойств краун-эфира, что приводит в данном случае к изменению поглощения красителя донора (акцептора) электронов в системе. При определении калия использовали 2,3-нафто-15-краун-5 и краситель 5-амино-эозин. Может быть зарегистрировано минимальное изменение оптической плотности 0,057 что соответствует

концентрации ионов калия 5 мМ. Литий определяли с помощью дициклогексано-18-краун-6 и фенолфталейна. Чувствительность определения 5 мМ. Способ [2] реализуется в присутствии мицеллообразующего поверхностно-активного вещества и гидрофобного красителя. Этим обеспечивается экстракция ионов металлов в органическую фазу из исследуемого водного раствора, включающего примеси, непосредственно в образце. Чувствительность при этом составляет 5 мМ. Измерения могут выполняться только в водных растворах [2]. Для определения натрия применяли криптофикс-221 и краситель фенолфталейн. Регистрировали изменение оптической плотности не менее 0,073, что соответствует минимальной определяемой концентрации ионов натрия 5 мМ [2].

Существенным недостатком данного способа [2] является то, что сдвиг полосы поглощения необходимо измерять на фоне широкой интенсивной полосы поглощения исходного красителя. Определения изменения интенсивности полосы поглощения также требует сложного анализа из-за фонового поглощения, обусловленного наличием в образце окрашенных примесей. Эти недостатки не позволяют повысить чувствительность определения. Кроме того, недостатком прототипа является необходимость проведения анализа только в водных растворах. Принципиальным недостатком прототипа следует считать невозможность управления чувствительностью определения. Чувствительность определяется только оптическими свойствами исследуемого раствора и разрешением оптического регистрирующего прибора.

Техническим результатом изобретения является повышение чувствительности определения катионов металлов в растворах и возможность управления чувствительностью определения.

Это достигается предлагаемым способом определения ионов металлов в растворах с использованием краун-эфиров, способных селективно связывать ионы металлов, включающим облучение светом исследуемого раствора и регистрацию изменения донорно-акцепторных свойств краун-эфиров в присутствии акцептора (донора) электронов, в котором при регистрации изменения донорно-акцепторных свойств краун-эфиров исследуемый раствор подвергают воздействию внешнего электромагнитного поля.

Краун-эфир и акцептор (донор) могут быть фрагментами одной и той же молекулы.

На фиг. 1 приведена схема устройства реализующего предлагаемый способ; на фиг. 2 изменение интенсивности люминесценции; на фиг. 3 зависимость изменения интенсивности люминесценции системы пирен/краун-эфир от концентрации ионов, где кривая I для натрия, кривая II для цезия, кривая III для серебра.

Главным отличием предложенного способа от известного является то, что процесс регистрации изменения донорно-акцепторных свойств краун-эфиров при связывании ими ионов металлов включает воздействие на исследуемый

раствор внешнего электромагнитного поля, что, во-первых, делает принципиально новым сам процесс регистрации и, во-вторых, позволяет регулировать чувствительность определения концентрации ионов металлов. В известных способах (и флуоресцентных, и спектрофотометрических) регистрируют изменение оптических свойств присутствующего в исследуемой среде красителя, которое вызывается изменением донорно-акцепторных свойств краун-эфир при связывании им иона металла. В предложенном способе присутствия именно красителя не требуется, так как регистрируется изменение электронных свойств системы: краун-эфир донор (акцептор) электронов. При этом в качестве донора (акцептора) электронов могут использоваться помимо красителя другие соединения (например, пирен).

Исследуемый раствор, включающий краун-эфир, соединение, способное быть донором или акцептором электронов и ионы металла, облучают светом. При облучении происходит возбуждение и фотоперенос электрона, что приводит к образованию в системе ион-радикальных пар (ИРП), при этом электронные свойства ИРП, связанных и не связанных с металлами, различны.

К настоящему времени было известно, что в других системах, например, в полярных растворах эксиплексных систем типа пирен/диметиланилин процессы внутриклеточной геминальной рекомбинации ИРП зависят от внешнего магнитного поля (В 10 мТл). Рождающиеся первоначально в синглетном состоянии ИРП в течение своего времени жизни благодаря магнитным взаимодействиям той или иной природы, например СТВ, могут перейти в триплетное состояние. Характерное время интеркомбинационной конверсии в ИРП 5 нс. В отсутствие внешнего магнитного поля синглетный подуровень смешивается со всеми тремя вырожденными триплетными подуровнями. Достаточно большое внешнее магнитное поле снимает вырождение с триплетных подуровней ИРП. Таким образом, внешнее магнитное поле уменьшает вероятность интеркомбинационной конверсии и, следовательно, изменяет концентрации синглетных и триплетных ИРП.

Влияние магнитного поля на системы, в состав которых входят краун-эфиры, до настоящего времени не было исследовано. В результате экспериментальных исследований было установлено, что скорость образования ИРП в системе краун-эфир/донор (акцептор) электронов зависит от внешнего электромагнитного поля, что и позволило разработать предложенный способ.

Под действием возбуждающего излучения в исследуемом растворе образуются короткоживущие (1-100 нс) пары частиц. Связывание ионов металла изменяет донорно-акцепторные свойства этих частиц. Под воздействием внешнего магнитного поля меняется скорость переходов между зеемановскими возбужденными уровнями пар частиц с разными спиновыми состояниями. Изменение скорости переходов приводит к изменению концентрации молекул в синглетном состоянии, и соответственно, к изменению фотоотклика на возбуждение (интенсивности люминесценции, оптической

плотности, фототока и др.), отличающемуся для связанных и не связанных с ионами металла пар частиц.

Способ осуществляют следующим образом.

Исследуемый образец представляет собой раствор (обычно в смеси полярного и неполярного растворителей), содержащий анализируемую соль металла, краун-эфир, селективно связывающий ионы металла, соединение, способное возбуждаться под действием облучения светом или любого другого электромагнитного излучения от рентгеновского до видимого, поскольку короткоживущие пары частиц в исследуемой системе возбуждаются во всей этой области.

Исследуемый образец помещают в кювету регистрирующего прибора. Устройство включает кювету с образцом 1, электромагнит 2 с управляемым (измеряемым) магнитным полем, источник 3 облучающего электромагнитного излучения, фотоприемник 4 для регистрации интенсивности падающего излучения, фотоприемник 5 для регистрации фотоотклика, дифференциальный усилитель 6, самопишущий прибор 7.

Включают источник 3 излучения и потоком электромагнитного излучения облучают кювету с исследуемым образцом 1. Включают электромагнит 2. Фотоприемник 5 преобразует изменения интенсивности фотоотклика при включении (выключении) внешнего магнитного поля в адекватные электрические сигналы. Сигнал с фотоприемника 5 сравнивается с опорным сигналом фотоприемника 4, и их разность усиливается дифференциальным усилителем 6 для регистрации самопишущим прибором 7.

Концентрацию ионов металлов в образце определяют по откалиброванному для заданного диапазона концентраций (K) отношению K_1/K_2 :

$K_1 \propto I_1/I_1$, $K_2 \propto I_2/I_2$, где ΔI_1 изменение интенсивности люминесценции I_1 при включении (выключении) магнитного поля для образца, в котором нет ионов металла;

ΔI_2 изменение интенсивности люминесценции I_2 при включении (выключении) магнитного поля для образца, содержащего определяемые ионы металла (анализируемого).

Учитывая, что реальная точность измерения стационарными методами $\Delta I_{1,2}/I_{1,2} \approx 0,1\%$ можно оценить чувствительность способа определения концентрации металла предложенным способом на уровне не менее 0,2 мМ.

При использовании фазочувствительной методики точность измерения $\Delta I_{1,2}/I_{1,2}$ достигает 0,06% Это позволяет определять концентрацию ионов металла на уровне не хуже 0,12 мМ, что в 40 раз превосходит известный способ [1] по которому минимальная определяемая концентрация ионов составляет 5 мМ.

П р и м е р 1. Определение ионов натрия. Приготовление образца для измерения.

Материалы: диметилсульфоксид (ДМСО), очищенный дробной кристаллизацией и перегонкой; диоксан, очищенный перегонкой; раствор очищенного зонной плавкой пирена в диметилсульфоксиде в концентрации 1 мМ; нитрат натрия, ч. раствор фенилаза-15-краун-5 в диметилсульфоксиде,

1 мМ.

В спектроскопической кювете оптической толщины 1 см смешивают: 0,2 мл ДМСО, 1,0 мл диоксана, 0,05 мл раствора пирена в ДМСО и 0,2 мл раствора фенилаза-15-краун-5 в ДМСО.

Через герметично закрытую кювету с образцом пропускают аргон в течение 15 мин и помещают в электромагнит-катушку Гельмгольца. Флуоресценцию пирена возбуждают в стационарном режиме стабилизированной по току лампой ДКСШ-150 мощностью 150 Вт в области 300-400 нм, фильтры марки УФС-6, СЗС-21. Свет лампы фокусируют кварцевой линзой с фокусным расстоянием 40 см. Флуоресценцию наблюдают в перпендикулярном направлении и регистрируют с помощью фотоумножителя ФЭУ-79 через светофильтр ЖС-17 с полосой пропускания более 500 нм.

В момент включения магнитного поля наблюдают изменение интенсивности флуоресценции (фиг. 2). Напряжение с сопротивления нагрузки ФЭУ подают на один из входов дифференциального усилителя постоянного тока У5-10. На другой вход этого же усилителя поступает сигнал компенсации с сопротивления нагрузки второго ФЭУ-79. Для этого небольшую часть возбуждающего света лампы подают на его вход при помощи кварцевой пластинки, помещенной перед образцом. На выходе дифференциального усилителя получают разность, которую уменьшают до минимума, изменяя величину сопротивления нагрузки фотоумножителя компенсации. Изменения выходного сигнала, связанные с влиянием внешнего магнитного поля на флуоресценцию образца, усиливаются и записываются самописцем Н307. В результате регистрируют величину

$R(B) \propto (B)/(\alpha(O)-1)$, где $\alpha(B)$ и $(\alpha(O))$ интенсивности люминесценции во внешнем магнитном поле и без него соответственно.

Изменение люминесценции наблюдают при включении магнитного поля с индукцией 20 Гс (0,02 Тл).

В данный образец добавляют раствор соли нитрата натрия в ДМСО в концентрации от 0,1 до 20 мМ и измеряют изменение люминесценции (B) при включении магнитного поля той же индукции. Можно измерять также и при выключении магнитного поля.

На фиг. 3 показана наблюдаемая зависимость величины изменения интенсивности люминесценции от содержания натрия в образце. При определении концентрации ионов натрия с использованием графика (фиг. 3) как калибровочного в образце удается зарегистрировать 2 мМ ионов натрия, что не менее чем в 2,5 раза превосходит чувствительность известного способа [2] Концентрация краун-эфира в анализируемом образце должна находиться в пределах 0,1-10 мМ. При концентрации ниже 0,1 мМ уменьшается вероятность тушения возбужденного акцептора, а повышение концентрации краун-эфира выше 10 мМ не приводит к увеличению точности измерения.

Измерения проводили при 20 °С и атмосферном давлении. Для определения натрия использовали раствор нитрата натрия в ДМСО (12 мг/мл).

П р и м е р 2. Определение калия, лития, цезия, меди, серебра, кальция. В

спектроскопической кювете с оптической толщиной 1 см смешивают 0,2 мл ДМСО, 1,0 мл диоксана, 0,05 мл раствора пирена в ДМСО и 0,2 мл раствора фенилаза-15-краун-5 в ДМСО. Растворы нитратов щелочных металлов готовят в ДМСО. Конечная концентрация соли в образце 1-20 мМ. Измерения выполняют для каждого металла в отдельности. Чувствительность предложенного способа приведена в таблице.

Как видно из приведенных примеров, способ позволяет значительно повысить чувствительность определения ионов металлов, позволяет регулировать чувствительность определения и, кроме того, измерения можно проводить в любых растворителях, а не только в водных растворах, что существенно расширяет область применения способа.

Формула изобретения:

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ с использованием краун-эфиров, способных селективно связывать ионы металлов, включающий облучение светом исследуемого раствора, содержащего краун-эфир, в присутствии акцептора донора электронов и регистрацию аналитического сигнала, по величине которого проводят количественное определение ионов металла, отличающийся тем, что при облучении светом исследуемый раствор подвергают воздействию внешнего электромагнитного поля, при этом в качестве аналитического сигнала используют изменение оптической характеристики раствора, вызванное внешним электромагнитным полем.

5

10

15

20

25

30

35

40

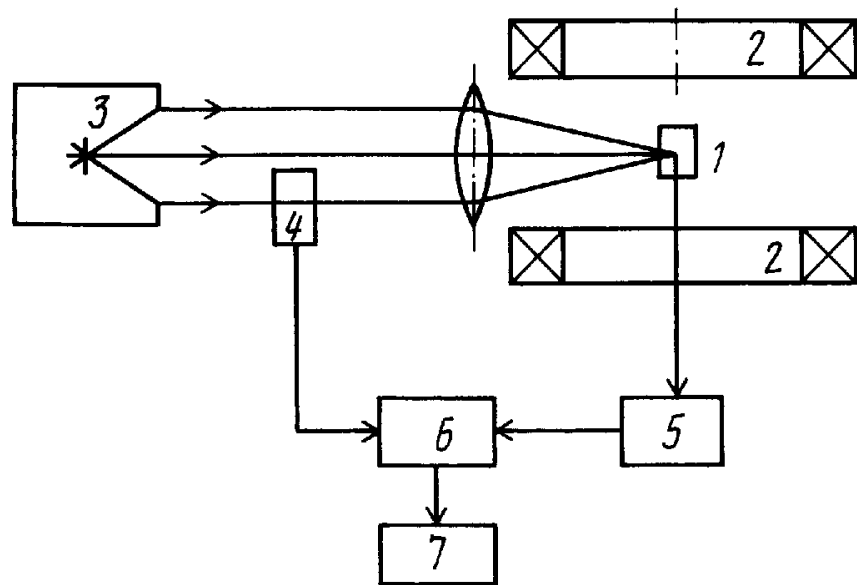
45

50

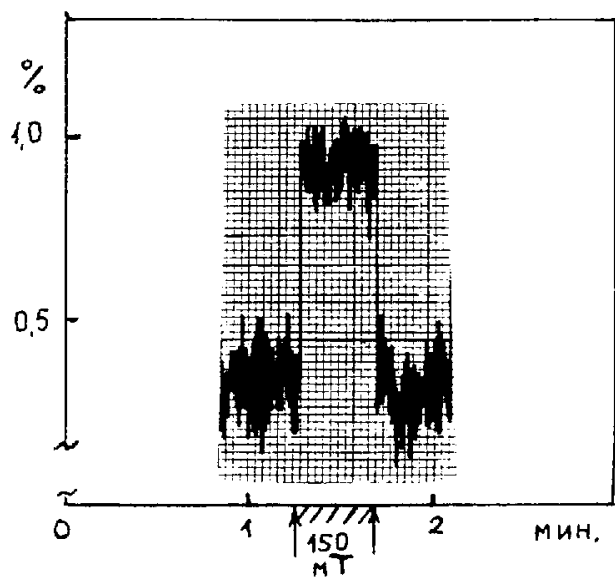
55

60

Ион	Чувствительность, мМ	Чувствительность известного способа, мМ
Na	2	5
K	0,5	5
Cs	2	—
Li	0,5	20
Cu	0,2	—
Ag	0,3	—
Ca	0,5	—



Фиг. 1



Фиг. 2

