

Модифицирование поверхности графитовой печи с использованием химических модификаторов на основе комплексов палладия(II) в электротермическом атомно-абсорбционном методе

А. С. Алемасова¹, Ю. Б. Высоцкий², Н. Д. Щепина¹, Д. В. Муратов²

¹Донецкий национальный университет,
ул. Университетская, 24, 83055 Донецк, Украина; e-mail: maverick@skif.net

²Донецкий национальный технический университет,
пр. Б. Хмельницкого, 106, 83015 Донецк, Украина

Исследован характер распределения и размер частиц восстановленного палладия на поверхности графитовой печи при использовании в качестве химических модификаторов хелатных комплексов палладия(II) с ксиленоловым оранжевым, хромазуолом S, пиридилазорезорцином, тропеолином 000, 8-оксихинолином. Установлена корреляция между расчетными параметрами среднего арифметического и среднего геометрического расстояния между атомами палладия в плоских молекулярных модельных кластерах и размерами наночастиц палладия на поверхности графитового атолизатора, а также с эффективностью модификаторов при устранении матричных влияний.

The character of distribution and reduced palladium particles size on the graphite furnace surface while using chelate palladium complexes with xylenol orange, chromeazurol S, pyridylazoresorcinol, tropeolin 000, 8-hydroxyquinoline as chemical modifiers was investigated. The correlation between calculated parameter of average and geometric mean of distance between palladium atoms in flat molecular model clusters and palladium nanoparticles size on the graphite atomizer surface as well as between modifiers efficiency in matrix influences elimination was found out.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектроскопия, химические модификаторы, хелаты палладия(II)
Keywords: atomic absorption spectroscopy, chemical modifiers, palladium(II) chelates

Химические модификаторы (ХМ) на основе комплексных соединений палладия с органическими лигандами эффективно устраняют матричные влияния различной химической природы при электротермическом атомно-абсорбционном определении Cd, Pb, In, Mo, Sb, Bi, Mn, Ni, Cr [1, 2]. Одним из преимуществ предложенных модификаторов по сравнению с известными ранее модификаторами на основе неорганических соединений палладия(II) является низкотемпературная термостабилизация определяемых элементов, что способствует снижению предела обнаружения. Экспериментальные данные подтверждают, что активной формой палладия, как модификатора атомизационных процессов в графитовых печах, является металлический палладий или его оксид [3], при этом допустимая температура пиролиза для многих элементов может быть увеличена в среднем на 400°C, что позволяет дополнительно отогнать матрицу и уменьшить ее

влияние на аналитический сигнал определяемых элементов.

Известно, что значительное влияние на процессы термостабилизации оказывает физическая форма восстановленного палладия, в частности, размер частиц, их форма, характер размещения на поверхности графитового атолизатора. В тех случаях, когда палладий при восстановлении образует более мелкие и равномерно распределенные по поверхности частицы, модификатор более эффективен при термостабилизации, что связано с увеличением скорости взаимодействия палладия и определяемого металла. Исследование размера частиц, образованных нанесением 50 мкг палладия на графитовую поверхность атолизатора, в зависимости от сопутствующего палладию восстановителя, проведенное методом сканирующей электронной микроскопии [4, 5], показало, что в присутствии солянокислого гидроксилamina

наибольшую фракцию составляют частицы диаметром 1 мкм, а также присутствует некоторое количество значительно более мелких частиц. Самые маленькие частицы диаметром 50–150 нм, которые равномерно распределены на поверхности графита, были получены из раствора палладия, содержащего 1% глицерина с одновременным добавлением в поток инертного газа аргона 5% водорода. В присутствии аскорбиновой кислоты частицы палладия образуют компактные конгломераты. Для получения наиболее высокодисперсных частиц палладия глицерин заменяли поверхностно-активными веществами, такими как тритон, этиленгликоль и др. [6]. Авторы [6] пришли к выводу, что неоднородность размеров частиц палладия является более важным фактором, чем характер их распределения на поверхности. По данным других авторов именно однородное распределение палладия на поверхности графита способствует лучшей термостабилизации анализа [7].

Можно было предположить, что внутримолекулярное восстановление палладия, связанного в комплекс с органическими лигандами, будет способствовать образованию равномерного покрытия, состоящего из частиц восстановленного палладия малого размера.

Целью данной работы являлось исследование морфологии поверхности графитовой печи после ее модификации комплексными соединениями палладия(II) с органическими лигандами и влияние состояния восстановленного палладия на аналитические характеристики модификаторов, а также поиск расчетного параметра для прогноза эффективности новых ХМ по результатам квантово-химического молекулярного моделирования.

Материалы и методика исследований

Нами в качестве **ХМ** в электротермическом атомно-абсорбционном методе исследованы описанные в литературе устойчивые комплексные соединения палладия(II) с органическими бидентатными лигандами, содержащими О,О-(хромазуrol S) и N,О-донорные атомы (8-оксихинолин, пиридилазорезорцин, тропеолин 000, ксиленоловый оранжевый). В табл. 1 представлены наиболее эффективные ХМ при электротермическом атомно-абсорбционном определении микропримесей металлов. Приведенные в табл. 1 комплексы были выделены в твердом состоянии методами осаждения (оксихинолинат палладия) или экстракцией в оптимальных условиях изопропанолом из насыщенного водного раствора сульфата аммония с последующей отгонкой спирта на воздухе. Исходным веществом для синтеза

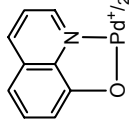
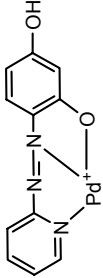
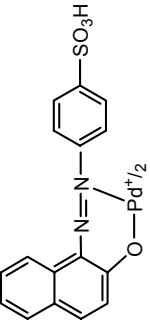
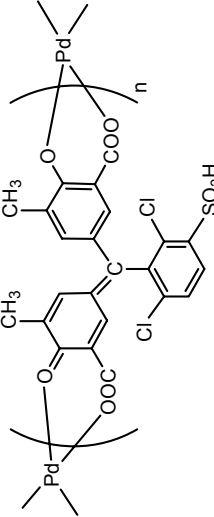
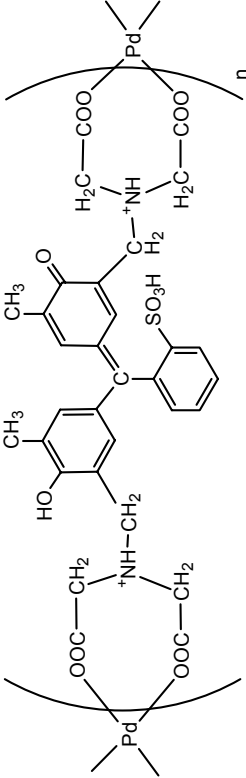
являлся нитрат палладия. Молярное отношение металл : лиганд в комплексе устанавливали методом элементного анализа и спектрофотометрическим методом. Полученные данные согласуются с описанными в литературе соединениям (табл. 1). На основании литературных данных о строении координационных соединений Pd(II) с выбранными лигандами, а также с учетом известных данных об электронном строении комплексов металлов с этими лигандами и их производными (например, [8]), были записаны условные структурные формулы комплексных соединений, использованных нами в качестве ХМ.

Растворением навески ХМ в соответствующем растворителе готовили 0,005 М растворы, создавали оптимальные условия существования комплексов в растворе согласно данным табл. 1 и аликвоту 20 мкл полученных растворов дозировали на серийную графитовую платформу, размещенную в графитовой трубке с пиролитическим покрытием электротермического атомизатора Графит атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-3. Нагревали печь по двухстадийной программе: сушка при 105°C в течение 30 секунд, пиролиз в интервале температур 105–1000°C со скоростью подъема температуры 45°C в секунду. Поскольку существовали концентрационные ограничения последующего метода исследования поверхности, дозирование и цикл нагрева для каждого модификатора повторяли 8–10 раз. Далее платформу доставали из графитовой трубки и исследовали характер распределения и размер частиц палладия, образующегося на поверхности графитовой платформы при термодеструкции комплексных соединений палладия(II) методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа JSM-820 с системой рентгеноспектрального анализа Link analytical AN 10/85S, позволяющей дополнительно идентифицировать качественный состав соединений на поверхности. Оценку эффективности исследуемых модификаторов проводили на атомно-абсорбционных спектрофотометрах Сатурн-3 и Solaar M. Последний сконструирован с учетом всех требований концепции температурно-стабилизированной печи с платформой и позволяет оценить эффективность действия модификаторов в унифицированных условиях.

Результаты исследований и их обсуждение

Морфология поверхности графитовой платформы после ее модифицирования хлоридом палладия (для сравнения) и комплексными соединениями палладия(II) с ксиленоловым оранжевым, 8-оксихинолином, пиридилазорезорцином, хромазуrolом S, тропеоли-

Таблица 1. ХМ на основе комплексных соединений палладия(II)

Органический лиганд	Химический модификатор	Оптимальные условия применения	Стехиометрия металл:лиганд	Литература
8-оксихинолин		pH=2–10, растворители диоксан, метилизобутилкетон	1:2	[9]
4-(2-пиридилазо)-резорцин		pH=6–8, растворитель H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (6:4)	1:1	[10, 11]
тропеолин 000		pH=3–6	1:2	[12]
хромазуrol S		pH=4–5	1:1	[13, 14]
ксиленоловый оранжевый		от 1M HNO ₃ до pH=1–2	1:1	[15, 16]

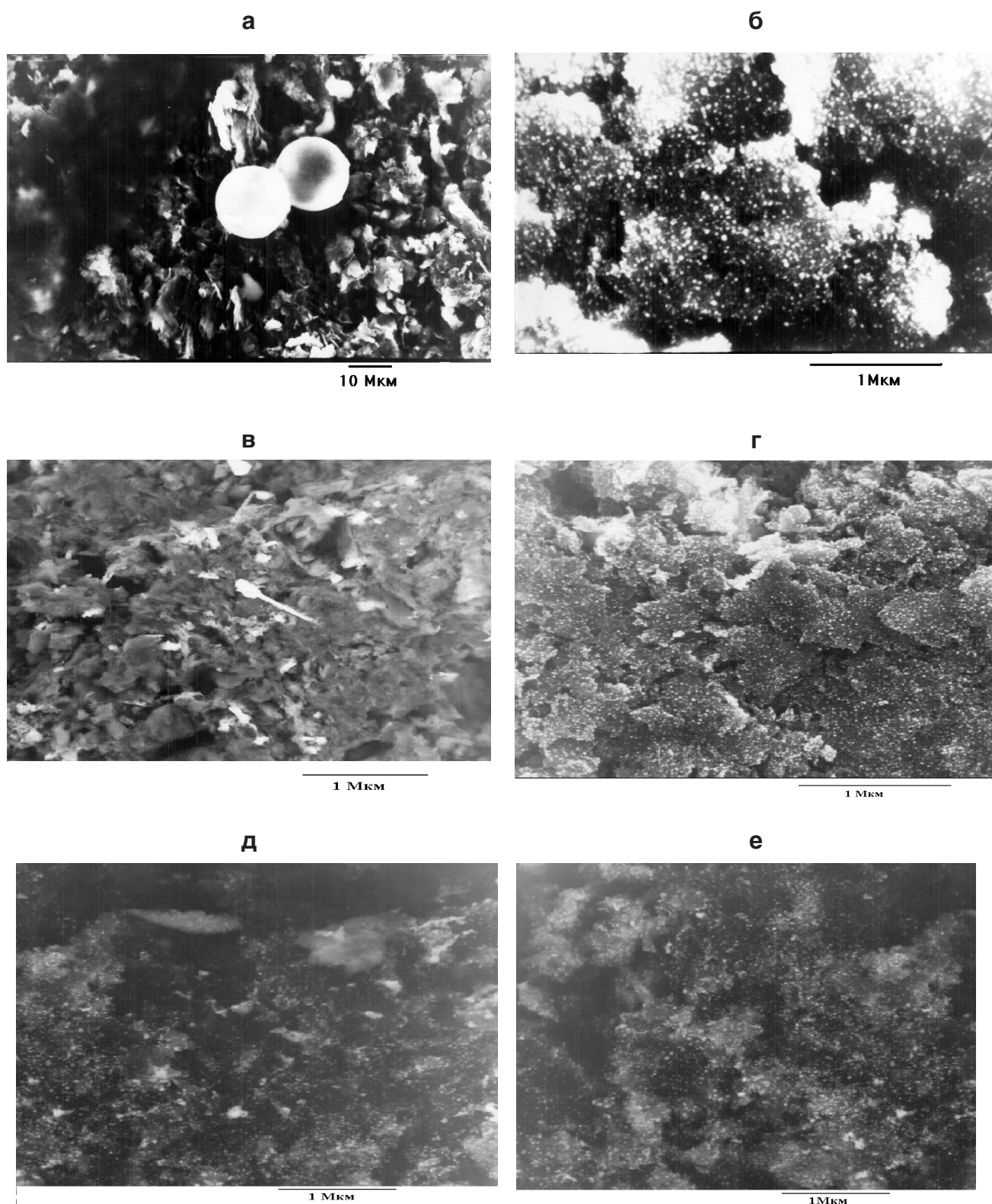


Рис. 1. Поверхность графитового атолизатора после пиролиза: а) хлорида палладия (увеличение 1000 $\times$); б) комплекса палладия с ксиленоловым оранжевым (увеличение 30000 $\times$); в) оксихинолината палладия (увеличение 15000 $\times$); г) комплекса палладия с хромазуролом S (увеличение 25000 $\times$); д) тропеолината палладия (увеличение 20000 $\times$); е) пиридилазорезорцината палладия (увеличение 20000 $\times$)

ном 000 представлена на рис. 1. Видно, что в случае применения в качестве модификатора хлорида палладия, металлический палладий (светлые пятна) находится на поверхности в виде хаотически расположенных частиц различного размера 0,5–15 мкм. В случае модифицирования поверхности хелатными комплексами палладия в размерах частиц наблюдается большая однородность, они более упорядоченно расположены, равномернее покрывают поверхность.

У частиц палладия, полученных в результате термодеструкции оксихинолината, пиридилазорезорцината и тропеолината Pd(II), наблюдается склонность создавать конгломераты частиц (например, рис. 1в). В случае комплексов Pd(II) с хромазуолом S и ксиленоловым оранжевым (рис. 1б и 1г) этой тенденции не наблюдается. Поверхность графита равномерно покрыта мелкими (10–30 нм) частицами металлического палладия. Во всех случаях при применении комплексов палладия с органическими лигандами размер частиц колеблется от 10 до 100 нм. Увеличение размера частиц происходит в ряду:

комплекс Pd(II) с ксиленоловым оранжевым $\leq$ комплекс Pd(II) с хромазуолом S $\leq$ тропеолинат Pd(II) $<$ пиридилазорезорцинат Pd(II) $\approx$ оксихинолинат Pd(II).

Этот ряд совпадает с увеличением термостабилизирующей способности модификаторов, а также с их способностью устранять матричные влияния. Это подтверждают данные табл. 2, в которой представлены максимально допустимые температуры на стадии пиролиза для Cd, Pb и Sb, а также прирост аналитического сигнала этих элементов (ΔA) в присутствии модификаторов в депрессирующей матрице 0,5 моль/л HCl. Соответствующие максимально допустимые температуры пиролиза без модификаторов составляют, соответственно ($^{\circ}\text{C}$): Cd–300; Pb–600 и Sb–850. Видно, что в присутствии предложенных модификаторов температура пиролиза исследованных элементов может быть увеличена на 350–700 $^{\circ}\text{C}$. Данные, полученные на спектрофотометрах Сатурн и Solaar M, удовлетворительно совпадают. Во всех случаях, в том числе и в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой и Зеemannовской коррекцией фона, исследованные модификаторы эффективно устраняют влияние HCl.

Очевидно, что размер частиц палладия, образующихся на поверхности графита после восстановительного пиролиза, связан с расстояниями между атомами палладия в плоском бесконечно агрегированном комплексном соединении палладия с

Таблица 2. Влияние модификаторов на изменение аналитического сигнала (ΔA) кадмия, свинца и сурьмы в 0,5M растворе HCl и на максимально допустимую температуру пиролиза ($T_{\text{пирол}}$)

Химический модификатор	$\Delta A = (A - A_{\text{хол}})/A_0^*$			$T_{\text{пирол}}, ^{\circ}\text{C}$		
	Cd	Pb	Sb	Cd	Pb	Sb
PdCl ₂	1,2	1,2	1,2	600	800	1000
Оксихинолинат Pd(II)	2,0	2,1	1,4	700	1200	1100
Пиридилазорезорцинат Pd(II)	2,3	2,4	1,6	700	1200	1100
Тропеолинат 000 Pd(II)	2,3	2,4	1,6	700	1200	1100
Комплекс Pd(II) с хромазуолом S	2,4	2,6	2,2	750	1300	1200
Комплекс Pd(II) с ксиленоловым оранжевым	2,6 2,7**	2,7 2,3**	2,5 —	900 800**	1300 1200**	1200 —

Примечания:

* A , A_0 , $A_{\text{хол}}$ – значения аналитических сигналов в присутствии модификаторов, без модификатора и в холостом опыте соответственно;

** данные получены с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Solaar M

органическими лигандами в сухом остатке пробы. Чем эти расстояния больше, тем выше дисперсность образующихся частиц металла и меньше их склонность к агрегации. При малых расстояниях должны образовываться металлические частицы большего диаметра. Для прогнозирования степени дисперсности мы использовали среднее расстояние между атомами палладия в соответствующих плоских ван-дер-ваальсовых мономолекулярных кластерах. Для построения кластеров, как правило, используется система молекулярного моделирования Hyper Chem Professional 7.01 [17]. Все расчеты геометрии комплексов проводились методом молекулярной механики MM+, в котором взаимодействие атомов описывается на основе эмпирических потенциальных полей, зависящих от соответствующих длин и углов связей, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в том числе ван-дер-ваальсовых, электростатических взаимодействий и водородных связей) [18, 19].

При построении мономолекулярного слоя были приняты следующие естественные ограничения:

1. Пленочный кластер образуется на поверхности графита, следовательно, из всего набора проанализированных конформаций комплексных соединений были взяты в качестве исходных мономеров те, что характеризовались наиболее плоской геометрической структурой. Такой подход оправдан, если учесть, что по оценке некоторых авторов [20] в графитовой печи на поверхности образуется сухой остаток близкий по толщине к моноатомному слою.
2. Объединение мономерных комплексных соединений в большие и бесконечные плоские кластеры обусловлено наличием образующихся водородных и дисперсионных связей между атомами органических лигандов. При этом из всех возможных взаимодействий указанных типов были отобраны те, которые приводили к образованию протяженной, регулярной, двухмерной структуры. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведен фрагмент двухмерной структуры, образованной на основе нековалентно взаимодействующих комплексных соединений палладия с оксихинолином.
3. При построении модельных структур, необходимых для оценки средних расстояний между атомами палладия, были использованы соотношения металл : лиганд, установленные экспериментально (табл. 1). В эти модельные структуры включены все неэквивалентные типы (если они имеются в структуре) атомов палладия и ближайшие их соседи (рис. 3, 4). Для определения

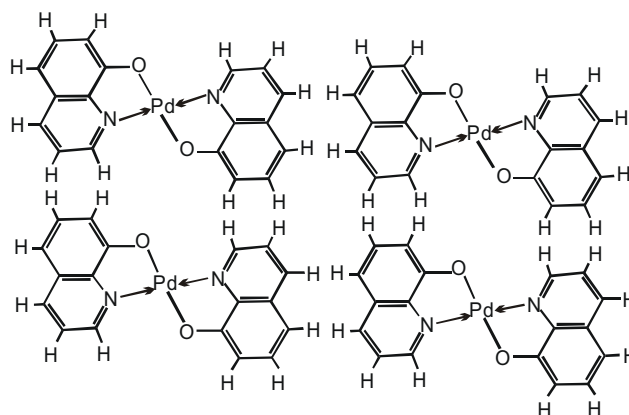


Рис. 2. Взаимное расположение нековалентно связанных комплексных соединений палладия с 8-оксихинолином в двухмерном кластере

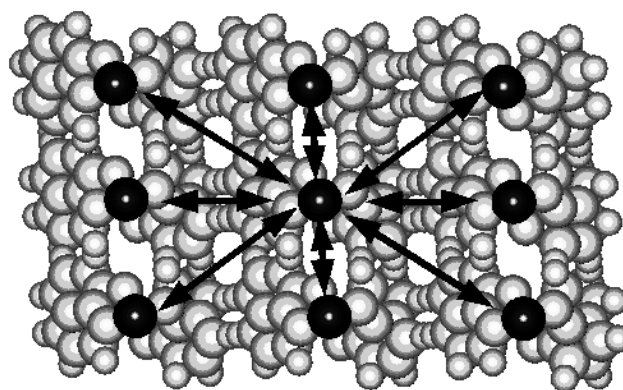


Рис. 3. Взаимное расположение атомов палладия в двухмерном кластере нековалентно связанных комплексных соединений палладия с 8-оксихинолином

ближайших соседей данного атома выделялись смежные четырехугольники, образуемые исходным атомом палладия и другими атомами металла его окружения, характеризующиеся минимальными площадями и не перекрывающиеся друг с другом, а также обязательно имеющие одну общую вершину. Для вычисления средних расстояний Pd–Pd использовались стороны и диагонали этих четырехугольников, включающие центральный атом палладия. Пленочные кластеры с соотношением металл:лиганд=1:2, построенные на основе оксихинолината и тропеолината палладия(II), характеризуются относительно простым распределением атомов палладия в структуре монослоя: атомы палладия, ближайшие к данному атому, образуют четыре четырехугольника с одинаковой площадью (рис. 3). В случае кластеров с соотношением металл:лиганд=1:1 (пиридилазорезорцинат палладия и его

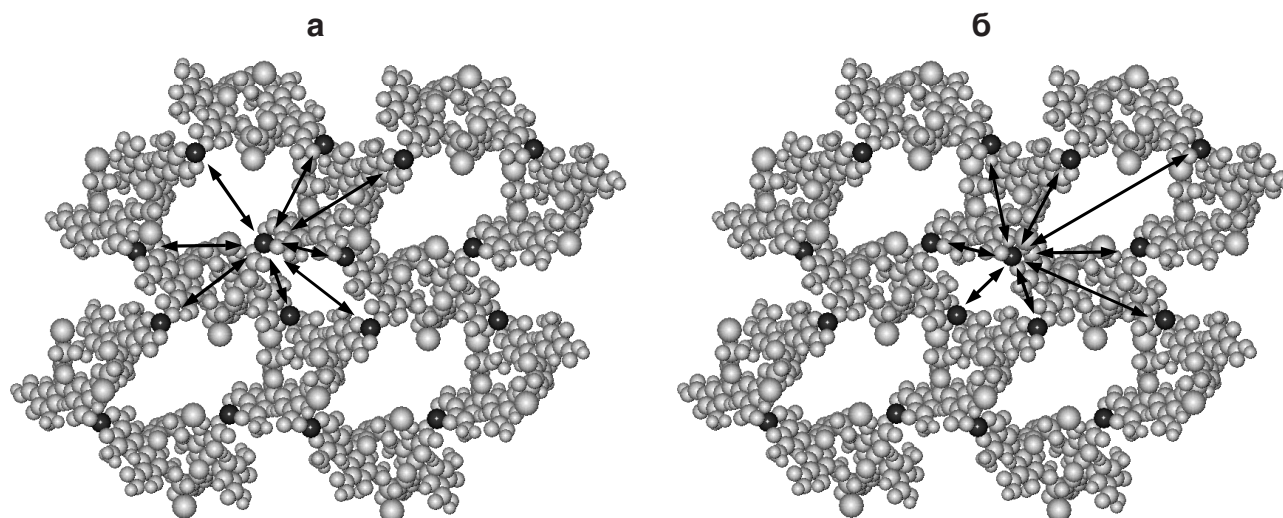


Рис. 4. Взаимное расположение атомов палладия первого (а) и второго (б) геометрических типов в двумерном кластере нековалентно связанных комплексных соединений палладия с хромазуолом S

комплексы с хромазуолом S и ксиленоловым оранжевым) распределение атомов палладия более сложное. Во-первых, образующиеся четырехугольники имеют разную площадь, во-вторых, имеются два типа атомов палладия с неодинаковым геометрическим окружением, что обусловлено различной ориентацией четырехугольных элементов, приводящей к тому, что для характеристики атомов разного типа необходимо использовать различные диагонали четырехугольников одинаковой формы и размера (например, рис. 4).

В табл. 3 приведены рассчитанные нами значения средних арифметических расстояний для атомов палладия с различными типами геометрического окружения (L_1 –первого типа, L_2 –второго типа) и среднее арифметическое значение этих величин

Таблица 3. Средние арифметические значения расстояний (в Å) между атомами палладия (L_{cp}) в плоских бесконечно агрегированных комплексных соединениях палладия(II) с органическими лигандами

Лиганд	L_1	L_2	L_{cp}
8-Оксихинолин	–	–	11,9
4-(2-Пиридил-азо)-резорцин	12,0	12,2	12,1
Тропеолин 000	–	–	15,2
Хромазуол S	16,7	17,5	17,1
Ксиленоловый оранжевый	16,7	17,2	16,9

(L_{cp}), которое и характеризует возможное взаимное расположение атомов палладия в монослое и, следовательно, диаметр образующихся дисперсных частиц. Рассчитанное среднее геометрическое расстояние между атомами палладия в бесконечном плоском кластере комплексных соединений составило соответственно (в Å): оксихинолинат Pd – 11,4; пиридилазорезорцинат Pd–11,3; тропеолинат Pd–14,9; комплекс Pd с хромазуолом–16,4; комплекс Pd с ксиленоловым оранжевым–16,4. Для оксихинолината и пиридилазорезорцината эти расстояния близки в пределах погрешности, для комплексов палладия с хромазуолом и ксиленоловым оранжевым – существенно больше. Такая же закономерность отмечается и для средних арифметических значений расстояний между атомами палладия в плоских бесконечно агрегированных комплексах. Данные моделирования хорошо коррелируют с соотношением размеров экспериментально наблюдаемых частиц палладия на поверхности графита, а также с данными о термостабилизационной способности модификаторов и с эффективностью устранения матричных влияний в их присутствии. Так, коэффициенты корреляции между величиной ΔA (табл. 2) и рассчитанным средним геометрическим расстоянием между атомами палладия составили, соответственно: для Cd–0,78; Pb–0,83; Sb–0,84. Оксихинолинат и пиридилазорезорцинат палладия(II) обеспечивают наименьшую допустимую температуру пиролиза для всех исследуемых элементов, а комплексные соединения Pd с хромазуолом S и ксиленоловым оранжевым – наибольшую.

Заключение

Таким образом, расчетные величины среднего арифметического и среднего геометрического расстояний между атомами палладия в модельных плоских бесконечно агрегированных хелатных

комплексах палладия(II) могут быть использованы как прогнозные параметры для выбора органического лиганда при создании новых ХМ, эффективных при устранении матричных влияний в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии.

Литература

1. Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Эффективность палладий-комплексных модификаторов при химической модификации атомизационных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 6. – С. 19–24.
2. Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием палладий-комплексных модификаторов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2005. – 48, № 1. – С. 7–12.
3. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. – 2000. – 55. – P. 103–150.
4. Shrader D.E., Voth-Beach L.M., Rettberg T.M. Graphite furnace AAS: application of reduced palladium as a chemical modifier // J. Res. NBS. – 1988. – 93. – P. 450–452.
5. Voth-Beach L.M., Shrader D.E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 1987. – 2. – P. 45–50.
6. Klinkenberg H., Beeren T., Borm W.V., van der Linden F., Raets M. The use of an enriched isotope as an on-line internal standard in inductively coupled plasma mass spectrometry: a reference method for a proposed determination of tellurium in industrial waste water by means of graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. – 1993. – B48. – P. 649–661.
7. Klenke T. Multifractal analysis of elemental distributions in SEM/EDX images of palladium conditioned ET-AAS platforms // Mikrochim. Acta. – 1995. – 120. – P. 91–100.
8. Саввин С.Б., Грибов Л.А., Лебедев В.Л., Лихонина Е.А. Электронное строение азосоединений и их комплексов с элементами. Сообщение 10. Изучение ионных состояний 4-(2-пиридилазо)-резорцина и его комплексов с лантаном простым методом МО ЛКАО Хюккеля // Журн. аналит. химии. – 1971. – 26, № 11. – С. 2108–2120.
9. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. – М.: Наука, 1979. – 329 с.
10. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Скороход Е.Г. Строение координационных соединений металлов с 1-(2-пиридилазо)-резорцином и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Журн. аналит. химии. – 1972. – 27, № 6. – С. 1080–1086.
11. Волкова М.П., Колесников Б.П., Косых В.Г. Экспрессное фотометрическое определение палладия, никеля и меди 4-(2-пиридилазо)-резорцином в сплавах палладий – никель – медь // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32, № 11. – С. 2139–2142.
12. Zevytska G., Dubenska L., Tymoshuk S., Bilyko. Voltammetry of complex compound of f- and d-metals with azodyes and their application for analysis // Annals of Polish Chemical Society. – 2004. – 3. – P. 323–325.
13. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. Пер. с чеш. – М.: Мир, 1979. – С. 586–592.
14. Ryoei Ishida. The spectrophotometric determination of Palladium with Chromazurol S // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1969. – 42. – P. 1011–1016.
15. Otomo M. The spectrophotometric determination of palladium(II) with Xylenol Orange // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1963. – 36. – P. 889–892.
16. Тихонов В.Н. Комплексообразование палладия и урана с ксиленоловым оранжевым // Коорд. химия. – 1986. – 12, №8. – С. 1122–1126.
17. Романова Т.А., Краснов П.О., Качин С.В., Аврамов П.В. Теория и практика компьютерного моделирования нано-объектов: Справочное пособие. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. – 223 с.
18. Berkert U., Allinger N.L. Molecular Mechanics. American Chemical Society Monograph. Washington, D.C., 1982. – 177 p.
19. Кларк Т. Компьютерная химия. Пер с англ. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
20. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Кругликова Л.П. Исследование процесса испарения металлов In, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se и Te с поверхности графита атомно-абсорбционным методом // Журн. прикл. спектроскопии. – 1980. – 33, № 5. – С. 804–812.