

А.Я.Ягофарова<sup>1,2</sup>, С.С.Досмагамбетова<sup>1</sup>, А.К.Ташенов<sup>1</sup><sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилев,;<sup>2</sup>Национальный центр биотехнологии, Астана  
(E-mail: almirayagy@mail.ru)

## Методика приготовления образцов-излучателей для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения

Изучена возможность разработки способов приготовления образцов сравнения для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения. Предложена методика приготовления образцов-излучателей. Проведено исследование поверхности образца-излучателя на наличие мелких дефектов и однородности. Показано влияние продолжительности хранения на воспроизводимость аналитических определений полученных образцов. Установлено, что полученные образцы сравнения позволяют проводить измерения как по спектрам поглощения, так и по спектрам диффузного отражения.

*Ключевые слова:* медь (II), образцы сравнения, методика приготовления образцов-излучателей, спектроскопия диффузного отражения.

### Введение

Возможности применения явления диффузного отражения исследованы многими учеными в различных сферах науки и производства (от кроющей способности красок и эффективности матовых стекол до качественного и количественного определения ионов металлов в промышленности и объектах окружающей среды).

Наиболее общая теория была разработана Кубелкой и Мунком [1] и представлена в виде уравнения  $F(R) = (1 - R)^2 / 2R = \beta / S$ , где  $R$  — относительное диффузное отражение, которое измеряется относительно стандарта MgO и BaSO<sub>4</sub>;  $\beta$  — коэффициент поглощения;  $S$  — коэффициент рассеяния.

Согласно этой теории принцип диффузного отражения света заключается в следующем: свет отражается от исходящего источника, при этом падающий луч отражается под несколькими углами, а не под одним, как в случае с зеркальным отражением, и используется для регистрации спектров гетерогенных систем, порошков или твердых веществ, имеющих неровную поверхность. Диффузное отражение от образца излучения собирается под широким углом и передается на детектор (рис. 1).

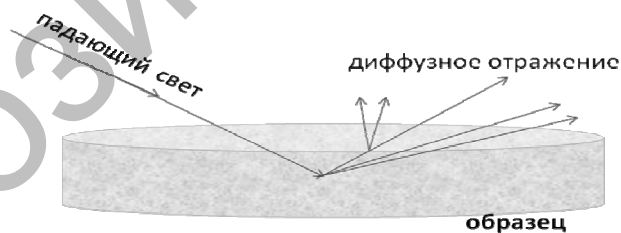


Рисунок 1. Принцип диффузного отражения света

Спектр диффузного отражения определяется поглощением и рассеивающей способностью образца.

На диффузное отражение света влияет много факторов.

Величина показателя преломления влияет на вклад зеркального отражения. Увеличение этого вклада в спектр приводит к искажению формы и интенсивности полос, следовательно, не прослеживается четкой линейной зависимости интенсивности в аналитической полосе от концентрации анализируемого вещества.

Размер частиц является одним из основных факторов, влияющих на форму и интенсивность измеренных спектров. Соотношение между длиной волны падающего излучения и размером зерна влияет на долю зеркальной составляющей отражения, определяет величину коэффициента рассеяния  $S$  и глубину проникновения излучения внутрь образца. Поэтому для получения качественных

спектров диффузного отражения исследуемое вещество следует однородно измельчать до размера зерна менее чем 50 мкм и разбавлять в подходящей непоглощающей матрице [2].

Надежность аналитического определения обуславливается наличием образцов с надежно установленным содержанием определяемого компонента. В общем случае такие образцы называются образцами сравнения (ОС). Среди ОС следует особо выделить класс, называемый стандартными образцами (СО). Главное требование высокой точности анализа и воспроизводимости результатов — это одинаковые условия градуировки и последующего анализа образца. Это означает, в частности, что как градуировка, так и собственно анализ должны выполняться на одном и том же приборе, при одних и тех же значениях инструментальных параметров, а временной интервал между градуировкой и анализом должен быть как можно короче. Кроме того, если на величины аналитических сигналов влияют посторонние компоненты образца (его матрица) или его физическое состояние, то ОС, используемые для градуировки, должны быть как можно ближе к анализируемому образцу с точки зрения этих параметров. Поэтому ОС — а в особенности СО — очень часто имитируют типичные объекты анализа (существуют, например, СО почв, пищевых продуктов, природных вод, рудных концентратов и т.д.) [3].

Следует учесть, что уравнение Кубелки-Мунка справедливо для однородных образцов. Чтобы обеспечить воспроизводимость измеряемых спектров, анализируемое вещество необходимо более однородно перемешивать с веществом непоглощающей матрицы.

Присутствие влаги в образце приводит к появлению в спектрах характерных полос. Кроме того, сконденсированная влага может заполнять поры, тем самым изменяя коэффициент рассеяния и интенсивность измеряемого спектра.

Часто при приготовлении образцов для спектроскопии диффузного отражения наблюдается взаимодействие определяемого вещества с материалом разбавителя. В случае физической адсорбции, как правило, наблюдают уширение полос и смещение их в длинноволновую сторону. Желательно, чтобы материал, используемый в качестве разбавителя, был химически инертен по отношению к исследуемому веществу [2]. Поэтому на сегодняшний день трудность в измерении методом твердофазной спектроскопии связана с изготовлением воспроизводимых инертных образцов с равномерной плоской поверхностью и одинаковой плотностью упаковки, не изменяющихся при длительном хранении. Предлагаемые методики приготовления образцов на основе сорбирования и в специальных ячейках для твердых образцов характеризуются очень хлопотным и продолжительным процессом заполнения и полирования безводного порошка образца.

Для исключения влияния перечисленных выше факторов на спектры диффузного отражения перспективно применение экстракции расплавами легкоплавких органических веществ (ЛОВ) [4]. Экстракция ЛОВ позволяет получить высокую степень извлечения и концентрирования в процессе анализа. Полученные твердые экстракты отличаются гомогенностью, повышенной устойчивостью, инертностью, практически не растворимы в воде. Путем отливки в специальные кольца могут быть получены образцы-излучатели с гладкой поверхностью.

Ранее [5–7] были предоставлены результаты по разработке метода получения образцов сравнения для определения меди (II) методом твердофазной спектроскопии. В данной работе обсуждается методика приготовления образцов сравнения для определения меди (II) спектроскопией диффузного отражения на основе тех же легкоплавких экстрагентов.

#### *Экспериментальная часть*

**Реагенты, аппаратура и техника эксперимента.** Стандартный раствор меди (II) готовили растворением навески оксида меди (II) квалификации (ч.д.а.) в азотной кислоте (1:1). Пальмитиновая кислота очищена перекристаллизацией из этанола. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора меди (II) деионизованной водой, которую получали на «Деионизаторе-301 Аквилон».

Контроль степени экстракции меди (II) проводили по водной фазе на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Использовали графитовые трубки («SGL Carbon», Германия), лампу с полым катодом на медь ( $\lambda = 324,8/327,3$ ) («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовался аргон высокой чистоты. Графитовая кювета предварительно подвергалась многократному обжигу.

Экстракцию проводили в термостатируемом экстракционном сосуде («Термостат-U1 ТЖ-0-03»). В сосуд помещали водный раствор меди (II) с определенным значением pH. pH водного раствора измеряли иономером «Эксперт-001». После установления соответствующей температуры в сосуд

прибавляли рассчитанное количество органического экстрагента. По достижении равновесия смесь сливали в стакан. Застывший экстракт отделяли декантацией, в водной фазе после экстракции определяли равновесное значение pH. Опыты проводили при соотношении объемов органической и водной фаз 1:4 и температуре  $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Концентрацию меди в растворах измеряли фотометром «КФК-3». Спектры диффузионного отражения снимали на приборе «Cary 100 Scan UV — Visible Spectrophotometer».

Количество металла в органической фазе находили по разности между исходной концентрацией меди (II) и концентрацией в водной фазе, также непосредственным измерением поглощения твердых экстрактов методом спектроскопии диффузного отражения.

#### Результаты и обсуждение

На основе результатов систематических исследований экстракции меди (II) расплавами ЛОВ и их смесей нами изучена возможность разработки способов приготовления образцов сравнения для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения.

Для получения образцов-излучателей экстракт плавил в специальных кольцах с диаметром, соответствующим диаметру однодюймового порта приставки диффузного отражения DRA-CA-30I. Данная приставка с диаметром сферы 70 мм изнутри покрыта спектралоном и используется для измерения твердых образцов. Максимальная толщина образца не должна превышать 45 мм. На рисунке 2 представлены фотографии полученных образцов-излучателей: пальмитиновой кислоты (а) и пальмитата меди (II) (б). Установлено, что оптимальный диаметр составляет 25 мм, при этом толщина таблетки варьируется в пределах 10–20 мм.



Рисунок 2. Образцы-излучатели пальмитиновой кислоты (а) и пальмитата меди (II) (б)

Данные образцы пальмитата меди с матовой гладкой поверхностью, содержащие 1 мг металла, поворачивали на  $90^\circ$ , проверяя поверхность на наличие мелких дефектов и однородность поверхности. Результаты представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

#### Исследование однородности поверхности образцов пальмитата меди (II)

Угол поворота образца	Значения функции Кубелки-Мунка при длине волны	
	460 нм	710 нм
$0^\circ$	0,152	0,476
$90^\circ$	0,155	0,479
$180^\circ$	0,156	0,476
$270^\circ$	0,149	0,473

Минимальные различия в полученных значениях функции Кубелки-Мунка показывают, что образцы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к поверхности и гомогенности образцов спектроскопии диффузного отражения.

Для проверки влияния продолжительности хранения на воспроизводимость аналитических определений полученные образцы-излучатели измеряли через разные промежутки времени: в день приготовления образца-излучателя, через 1, 6 и 12 месяцев (табл. 2).

**Исследование влияния сроков хранения пальмитатов меди (II) на воспроизводимость значений функции Кубелки-Мунка**

Срок, через который исследовали образец-излучатель пальмитат меди (II)	Значения функции Кубелки-Мунка при длине волны	
	460 нм	710 нм
В день приготовления	0,150	0,471
Через 1 месяц	0,155	0,477
Через 6 месяцев	0,152	0,476
Через 12 месяцев	0,151	0,475

Из таблицы видно, что значения функции отражения изменяются меньше чем на 0,1 единицу, следовательно, полученные образцы сравнения характеризуются стабильностью и инертностью.

Для определения ионов меди (II) в различных объектах окружающей среды методом спектроскопии диффузного отражения была проведена градуировка с использованием твердых образцов-излучателей. Результаты изучения зависимости функции отражения от концентрации в твердом экстракте представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

**Зависимость функции отражения от концентрации ионов меди (II) в твердом экстракте**

$C_{Cu}$ , мг	0,25	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
$F(R)$	0,093	0,288	0,476	0,664	1,125	1,590	2,311

Из таблицы видно, что наблюдается хорошая корреляция между значениями функции Кубелки-Мунка с количеством металла в составе экстрактов. По полученным данным построен градуировочный график (рис. 3).

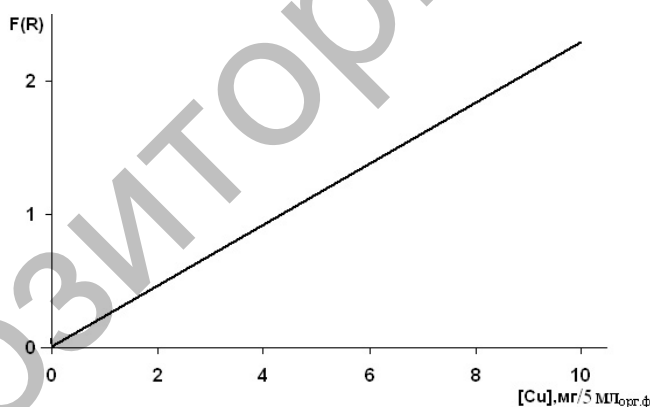


Рисунок 3. Градуировочный график определения меди (II) спектроскопией диффузного отражения

Приведенный выше градуировочный график линеен в интервале содержаний меди (II) 0,25–10 мг/5 мл<sub>орг.ф</sub> ( $7,8 \cdot 10^{-4} \div 3,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Проведена статистическая обработка полученных результатов определения меди (II) непосредственно в твердых образцах (табл. 4).

Метрологические характеристики статистической обработки результатов позволяют сделать вывод о высокой точности результатов определения меди методом твердофазной спектроскопии.

Сравнение результатов определения меди (II) в твердых экстрактах методами твердофазной спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения показало, что:

- и спектры отражения, и спектры поглощения характеризуются наличием двух максимумов, и максимумы приходятся на 321 нм, 703 нм в твердофазной спектрофотометрии и 455 нм, 703 нм в случае спектроскопии диффузного отражения;
- интервал определяемых содержаний ионов меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения более широк, и метод позволяет определять более низкие содержания элемента.

**Метрологические характеристики измерения твердых образцов пальмитатов меди (II) методом твердофазной спектроскопии ( $n = 10, p = 0,95$ )**

Концентрация меди (II) в твердых образцах пальмитатов, мг	$S$	$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
0,25	0,009	0,250±0,006
0,50	0,006	0,490±0,004
1,00	0,022	1,010±0,016
2,00	0,034	2,010±0,024
5,00	0,032	5,000±0,022
10,00	0,030	10,000±0,020

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что полученные образцы-излучатели отвечают всем требованиям, предъявляемым к стандартным образцам (гомогенное распределение металла, гладкость, матовость поверхности, одинаковая плотная упаковка, не изменяющаяся при длительном хранении, тождественность матрицы), и могут быть использованы в качестве твердых стандартных образцов для определения ионов меди (II) как методом спектроскопии диффузного отражения, так и твердофазной спектрофотометрии.

**Список литературы**

- 1 Качин С.В., Козель Н.А., Сагалаков С.А., Калякина О.П., Кононова О.Н. Методы твердофазной спектроскопии в анализе воздуха рабочей зоны // Вестн. КрасГУ. Сер. естеств. — 2003. — № 2. — С. 115–122.
- 2 Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. — 1965. — Т. 85, № 2. — С. 365–380.
- 3 Taylor K John. Handbook for SRM users. — Washington: Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ., 1993. — 120 p.
- 4 Ягофарова А.Я., Исаева С.Х., Ташенов А.К., Досмагамбетова С.С. Перспективы применения спектроскопии диффузного отражения в экстракции легкоплавкими органическими веществами // Вестн. КазНУ. Сер. хим. — 2007. — Т. 46, № 4. — С. 51–56.
- 5 Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Определение металла в пальмитатах меди (II) спектроскопией диффузного отражения // Материалы VI Междунар. Беремжановского съезда по химии и хим. технологии. — Алматы: Изд-во КазНУ, 2006. — С. 486–491.
- 6 Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С. Определение меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения в твердых экстрактах // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — Т. 53, № 1. — С. 10–15.
- 7 Ягофарова А.Я., Ташенов А.К. Экстракция меди (II) расплавами смеси легкоплавких органических веществ // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — Т. 53, № 1. — С. 78–82.

А.Я.Ягофарова, С.С.Досмағамбетова, А.К.Ташенов

**Диффузиялық шағылысу спектроскопия арқылы мыс (II)-ні анықтау үшін сәулелену үлгілерінің жасалу әдістемесі**

Диффузиялық шағылысу спектроскопия арқылы мыс (II)-ні анықтау үшін салыстыру үлгілерін жасау тәсілдері зерттелді. Сәулелену үлгілерін жасау әдісі ұсынылды. Сәулелену үлгілерінің беті ұсақ кемшілік пен біртектілікке зерттеу жұмыстары жүргізілді. Алынған үлгілердің сақтау ұзақтығының аналитикалық анықтаулардың қайталануына әсері көрсетілді. Алынған салыстыру үлгілердің көмегімен өлшеуді жұтылу спектрлерімен ғана емес, сонымен қатар диффузиялық шағылысу спектрлерімен де жүргізуге болатындығы анықталды.

A.Ya.Yagofarova, S.S.Dosmagambetova, A.K.Tashenov

## Preparation method of samples for copper (II) determination with diffuse reflectance spectroscopy

The new method of reference samples preparation of copper (II) with diffuse reflectance spectroscopy was studied. A method of reference samples preparation was shown. The study of reference sample surface for the presence of defects and uniformity was done. The effect of storage time on the reproducibility of results reference samples was studied. It was found that we can measure using this reference samples both in absorption and in diffuse reflection.

### References

- 1 Kachin S.V., Cosel N.A., Sagalakov S.A., Kalyakina O.P., Kononova O.N. *Bull. of Krasnodar State University, Ser. natures.*, 2003, 2, p. 115–122.
- 2 Kortyum G., Brown B., Herceg G. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk (Advances in Physical Sciences)*, 1965, 85, 2, p. 365–380.
- 3 Taylor K. John. *Handbook for SRM users*, Washington: Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ., 1993, 120 p.
- 4 Yagofarova A.Ya., Isayeva S.H., Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K. *Bull. of the Kazakh National University. Chemistry Series*, 2007, 46, 4, p. 51–56.
- 5 Yagofarova A.Ya. Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K. *Materials of the VI International Beremzhanov Congress about chemistry and chemical technology*, Almaty: Publ. of Kazakh National University, 2006, p. 486–491.
- 6 Yagofarova A.Ya., Dosmagambetova S.S. *Bull. of the Karaganda State University, Chemistry Series*, 2009, 53, 1, p. 10–15.
- 7 Yagofarova A.Ya., Tashenov A.K. *Bull. of the Karaganda State University, Chemistry Series*, 2009, 53, 1, p. 78–82.

### Сведения об авторах

**Ягофарова Альмира Ядкарловна** — научный сотрудник, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева; Национальный центр биотехнологии, Астана.

**Досмагамбетова Сауле Саркантаевна** — преподаватель д.х.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана.

**Ташенов Ауэзхан Карипханович** — заведующий кафедрой химии д.х.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

### Information about authors

**Yagofarova Almira Yadkarovna** — Scientific Researcher, L.N.Gumilyov Eurasian National University, National center for biotechnology, Astana.

**Dosmagambetova Saule Sarkantaevna** — Faculty member, Doctor of Chemical sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

**Tashenov Auezhan Kariphanovich** — Head of sub-faculty, Doctor of Chemistry, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.