

УДК 543.421:547.288.3

АЦИЛГІДРАЗОНИ ПІРОВИНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ ЯК ХІМІЧНІ МОДИФІКАТОРИ В АТОМНО-АБСОРБЦІЙНІЙ СПЕКТРОМЕТРІЇ

Сухарев С.М., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;
e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua; ssukharev@ukr.net

Електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія (ЕААС) є одним із найбільш ефективних методів визначення металів у різноманітних об'єктах, але його застосування потребує усунення матричних перешкод [1-3]. Для цього використовуються різноманітні прийоми, зокрема графітові втулки та обробку графітової кювети [4-7], хімічні модифікатори на основі сполук платинових металів [8-12], модифікатори на основі комплексних сполук металів з органічними реагентами [3, 13-16] тощо. Саме останні широко використовуються для визначення вмісту металів у природних і технічних об'єктах методом ЕААС, з огляду на їх ефективність і відносну доступність.

В роботах [17-21] нами показано, що натрієві солі ацилгідразонів пірвовиноградної кислоти є ефективними хімічними модифікаторами при визначенні металів методом ЕААС і їх застосування дозволяє усувати вплив компонентів матриці аналізованого об'єкту, а також підвищувати величину та відтворюваність аналітичного сигналу. Найкращими виявилися натрієві солі бензоїлгідразону пірвовиноградної кислоти (БГПВ) та ізонікотиноїлгідразону пірвовиноградної кислоти (ІПВ), але ці модифікатори є ефективними лише у кислому середовищі, а в лужному – вони не виявляють модифікуючих властивостей.

Метою даної роботи є з'ясування причин такої поведінки модифікаторів при визначенні металів методом ЕААС.

Експериментальна частина

У роботі використовували 2×10^{-2} – 1×10^{-4} моль/дм³ водні розчини реагентів БГПВ та ІПВ.

Вихідні (0,1 моль/дм³) стандартні розчини металів (Al(III), Ga(III), In(III),

Cr(III)) готували розчиненням точної наважки високочистих металів (В-3, В-4) у сульфатній кислоті (х.ч.). Розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідного безпосередньо перед дослідженням.

Всі допоміжні реагенти, які використовувалися у процесі дослідження, мали кваліфікацію не нижче (ч.д.а.).

Необхідну кислотність середовища створювали 1 М ацетатним буферним розчином. Кислотність середовища контролювали рН-метром «ОР-211/1».

Атомно-абсорбційні дослідження проводили на комплексі атомно-абсорбційному КАС-120.1 (атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М та приставка «Графіт-2») з комп'ютерною реєстрацією аналітичного сигналу (програма «КАС» від АТ «Селмі»).

Дослідження проводили за наступних параметрів: атомізацією проводили в режимі «газ-стоп», корекція фону (дейтерієва лампа) – включений, як захисний газ використовували високочистий аргон з вмістом кисню менше $7 \times 10^{-4}\%$, як джерело світла при визначенні металів застосовували модифіковані лампи порожнистого катоду. Вимірювання проводили з використанням звичайних графітових кювет. Об'єм аналізованої проби – 10-20 мкл.

Визначення металів проводили при таких умовах (довжина хвилі $\lambda_{\text{рез}}$, нм / спектральна ширина щілини, нм / температура атомізації, °С): Al – (309,3 / 0,4 / 2700); Ga – (287,4 / 0,4 / 2300); In – (303,9 / 0,4 / 2400); Cr – (357,9 / 0,1 / 2800).

Проведення окремих атомно-абсорбційних досліджень (електротермічний варіант) проводили на приладах «SOLLAR-M» та «Solaar 969 system» з використанням

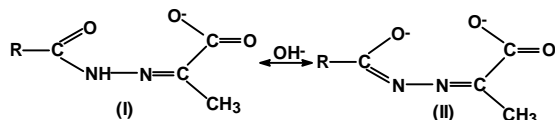
зазначених вище резонансних довжин хвиль поглинання хімічних елементів.

Спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрі «Specord M-40». ІЧ-спектри поглинання реєстрували на «Specord IR-75» у таблетках KBr. Термографічні дослідження проводили в середовищі аргону з використанням приладу «OD-102», стандартна речовина Al_2O_3 . Швидкість нагріву – $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Квантово-хімічні розрахунки проводили за допомогою пакету програм «HyperChem V. 8.0.8» напівемпіричними методами (MNDO, PM3). Напівемпіричні розрахунки проводились з повною оптимізацією геометричних параметрів (норма градієнту не перевищувала 0,001 ккал/моль) в наближенні обмеженого методу Хартри-Фока без урахування електронної кореляції. Оптимізація геометричних параметрів проводилася без накладання обмежень по типу симетрії, тому для попередження псевдомінімуму при розрахунках, здійснювали контроль типу стаціонарної точки.

Результати та їх обговорення

Ацилгідразонам пірвіноградної кислоти (натрієві солі) властива таутомерія і вони можуть у розчинах та в комплексах металів реалізувати амідогідразонову (I) та гідразон- α -оксиазінову форму (II) [18], що призводить до утворення цими лігандами комплексів різного типу і складу:



Тому вивчено вплив БГПВ (ІГПВ), як модифікаторів в методів ЕААС, в слабокислому рН 4,0 та слаболужному рН 8,0 середовищі. Дослідження показали, що модифікатори є ефективними лише в кислому середовищі не зважаючи на природу визначуваного металу. Як приклад, у табл. 1 представлено вплив рН середовища на визначення алюмінію методом ЕААС в присутності модифікаторів. Дані табл. 1 показують, що модифікатори ефективні лише при рН 4,0, а максимальна температура піролізу (термообробка в потоці аргону без

втрати визначуваного металу) складає $550\text{ }^\circ\text{C}$. Результати представлені з урахуванням контрольного досліджу.

Таблиця 1. Вплив рН розчину на активність БГПВ та ІГПВ як модифікаторів матриці при визначенні алюмінію ($n=6$; $S_r=0,05-0,09$)

рН	Модифікатор	$T_{\text{пір}},\text{ }^\circ\text{C}$	A, A_0	$\Delta A=A/A_0$
–	–	–	0,073	–
		350	0,067	
		550	0,065	
		1000	0,031	
4,0	БГПВ	–	0,198	2,71
		350	0,194	
		550	0,198	
		1000	0,066	
8,0	БГПВ	–	0,081	1,11
		350	0,071	
		550	0,069	
		1000	0,032	
4,0	ІГПВ	–	0,207	2,84
		350	0,197	
		550	0,202	
		1000	0,070	
8,0	ІГПВ	–	0,092	1,26
		350	0,082	
		550	0,075	
		1000	0,045	

Примітка. $C_{Al}=0,2\text{ мг/дм}^3$; ΔA – збільшення величини аналітичного сигналу металу при використанні модифікатору (усереднені значення); $T_{\text{пір}},\text{ }^\circ\text{C}$ – температура піролізу.

Існує кілька теорій щодо механізму дії модифікаторів у ЕААС [3, 22, 23], але для подібних систем найбільш обґрунтованою є теорія А.С. Алемасової [3], яка пояснює різну ефективність комплексоутворюючих модифікаторів наступними причинами:

- різниця термічної стійкості реагентів та їх комплексів з металами;
- стійкість утворюваних комплексів та ковалентно-іонна складова взаємодії іонів металів з лігандами;
- ефективність переносу аналіту в аналітичну зону.

Для пояснення механізму дії гідразонів, як модифікаторів, нами проведені дослідження за наступними напрямками:

- порівняння стійкості комплексів металів з досліджуваними гідразонами при

різних значення рН розчинів, а також визначення таутомерної форми лігандів;

- квантово-хімічні розрахунки для комплексів металів з БГПВ та ІГПВ;
- термогравіметричні дослідження модифікаторів та їх комплексів.

Для розрахунку стійкості комплексів металів з БГПВ (ІГПВ) вивчали спектри світлопоглинання (в УФ-області) розчинів реагентів та їх комплексів при різних значення рН середовища. Константи стійкості комплексів розраховували методом Комаря [24]. Дослідження показали, що реагенти таутомеризують у слаболужному середовищі (перехід із амідогідразонової у гідразон- α -оксиазинової форму). Це супроводжується появою максимуму світлопоглинання в більш довгохвильовій частині спектру, а також депротонізацією гідразону. На рис. 1, як приклад, представлено спектри світлопоглинання розчині ІГПВ при різних значення рН середовища. На основі одержаних залежностей графічним методом та методом Комаря розраховані константи таутомерії реагентів (pK_t), що підтверджені даними потенціометричного титрування (pK_a).

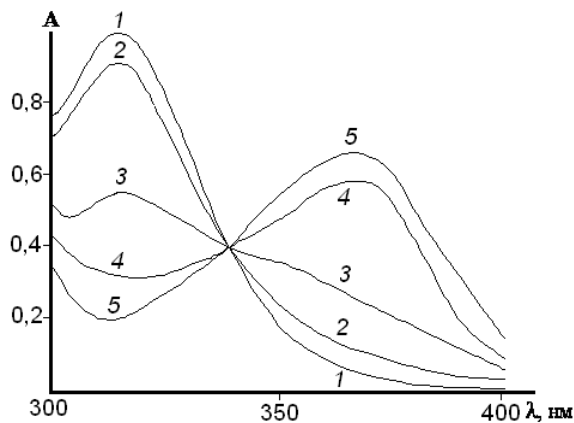


Рис. 1. Світлопоглинання розчину ІГПВ при різних значення рН: 1 – 5,5; 2 – 6,5; 3 – 7,0; 4 – 8,2; 5 – 9,2; $C_{\text{ІГПВ}}=1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $l=1,0$ см.

Для реагенту БГПВ ($\lambda_{\text{max}}=370$ нм форми II) значення $pK_t=8,11 \pm 0,04$; $pK_a=8,15 \pm 0,05$; для реагенту ІГПВ – $pK_t=8,01 \pm 0,04$; $pK_a=8,08 \pm 0,05$; ($\lambda_{\text{max}}=370$ нм форми II).

При комплексоутворенні таутомерні переходи лігандів полегшуються і проходять

у більш кислій області. Як приклад, на рис. 2 представлено вплив кислотності середовища на світлопоглинання розчинів комплексу Ga(III) з ІГПВ. Видно, що поява максимумів світлопоглинання у більш довгохвильовій частині спектру у комплексах проходить при менших значення рН середовища. Ці залежності використані для розрахунку деяких хіміко-аналітичних характеристик досліджуваних комплексів. Результати дослідження представлені у табл. 2.

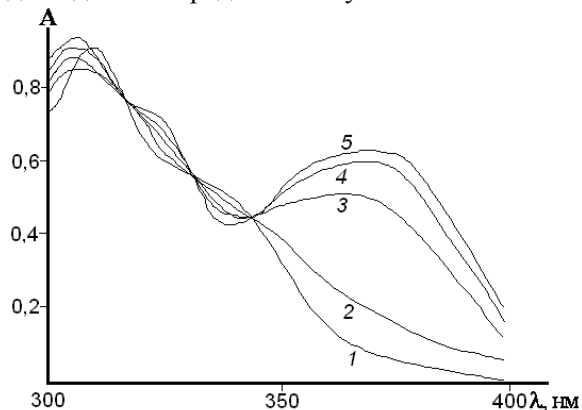


Рис. 2. Світлопоглинання розчину комплексу Ga(III) з ІГПВ при різних значення рН: 1 – 4,5; 2 – 5,5; 3 – 6,0; 4 – 6,5; 5 – 7,5; $C_{\text{Ga(III)}}=2 \times 10^{-5}$; $C_{\text{ІГПВ}}=1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $l=1,0$ см.

Таблиця 2. Деякі хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з БГПВ (ІГПВ)

Комплекс	pH	$\epsilon \times 10^3$	β [MeL ₂]
[Ga(БГПВ) ₂]	4,0	16,7±0,4	(2,8±0,2)×10 ¹¹
	8,0	–	(1,4±0,1)×10 ¹³
[Ga(ІГПВ) ₂]	4,0	20,4±0,5	(9,3±0,4)×10 ¹¹
	8,0	–	(3,1±0,2)×10 ¹³
[Al(БГПВ) ₂]	4,0	14,3±0,4	(8,3±0,3)×10 ¹¹
	8,0	–	(1,7±0,1)×10 ¹³
[Al(ІГПВ) ₂]	4,0	18,1±0,4	(6,9±0,4)×10 ¹¹
	8,0	–	(2,5±0,2)×10 ¹³
[In(БГПВ) ₂]	4,0	14,9±0,3	(1,9±0,2)×10 ¹¹
	8,0	–	(9,5±0,4)×10 ¹²
[In(ІГПВ) ₂]	4,0	17,3±0,4	(4,8±0,3)×10 ¹¹
	8,0	–	(9,9±0,4)×10 ¹²
[Cr(БГПВ) ₂]	4,0	28,3±0,6	(1,6±0,1)×10 ¹²
	8,0	–	(3,4±0,2)×10 ¹⁴
[Cr(ІГПВ) ₂]	4,0	31,7±0,6	(2,1±0,2)×10 ¹²
	8,0	–	(4,3±0,3)×10 ¹⁴

Методами зсуву рівноваг та ізомольної серії [24] встановлено, що

мольне відношення компонентів комплексу Me(III):БГПВ(ІПВ) складає 1:2 незалежно від природи металу та ліганду.

Аналіз даних табл. 2 показує, що утворювані комплекси металів мають середню стійкість, причому стійкість комплексів при рН 8,0 є більшою, ніж при рН 4,0 на 1,5-2,0 порядки.

Для з'ясування способу координації лігандів до центрального атому (іону), нами були виділені комплекси металів у твердому стані при рН 4,0 та 8,0 і досліджені методом ІЧ-спектроскопії, як і самі реагенти. Таким чином були одержані комплекси складу при рН 4,0 $[\text{Me(БГПВ)}_2]_2\text{SO}_4$ та при рН 8,0 $\text{Na}[\text{Me(БГПВ)}_2]$, що підтверджується даними елементного аналізу.

В ІЧ-спектрах гідразонів наявні три характерні смуги поглинання: $\nu(\text{N-H})$ «амідної» групи гідразону в межах 3480-3440 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ (амідної карбонільної групи) при 1642 cm^{-1} , так звана «амід-І» та антисиметричних коливань карбоксильної групи ($-\text{COO}^-$) при 1603 cm^{-1} [25, 26]. У ІЧ-спектрах комплексів типу $[\text{Me(БГПВ)}_2]_2\text{SO}_4$ наявні три характерні смуги поглинання: $\nu(\text{N-H})$ «амідної» групи гідразону в межах 3480-3440 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ (амідної карбонільної групи) при 1630 cm^{-1} , так звана «амід-І» та смуга коливань $\nu(\text{C=O})$ (карбоксильної групи) при 1662 cm^{-1} . У ІЧ-спектрах комплексів типу $\text{Na}[\text{Me(БГПВ)}_2]$ наявна одна характерна смуга поглинання $\nu(\text{C=O})$ (карбоксильної групи) при 1668 cm^{-1} .

Аналіз ІЧ спектрів реагентів та їх комплексів показує, що у комплексах типу $[\text{Me(БГПВ)}_2]_2\text{SO}_4$ гідразони реалізують амідогідразонову форму і виступають як тридентатні ліганди (O,N,O). Про таутомерну форму лігандів свідчить наявність смуги поглинання $\nu(\text{N-H})$, а про дентатність ліганду – зміщення смуги $\nu(\text{C=O})$ (амідної карбонільної групи) в область менших частот у порівнянні з гідразонами, а також поява $\nu(\text{C=O})$ (карбоксильної групи). У комплексах типу $\text{Na}[\text{Me(БГПВ)}_2]$ гідразони реалізують гідразон- α -оксиазинову форму (відсутність смуг поглинання $\nu(\text{N-H})$ та $\nu(\text{C=O})$ (амідної карбонільної групи)) і також виступають як тридентатні ліганди (O,N,O). Отже, при рН 4,0 існують катіонні комплекси металів з

гідразонами, коли вони реалізують амідогідразонову форму, а при рН 8,0 – аніонні комплекси, коли ліганди реалізують гідразон- α -оксиазинову форму.

Проведення квантово-хімічних розрахунків показало, що при зміні таутомерної форми лігандів у складі комплексів металів проходить зміна іонно-ковалентної складової координаційних зв'язків між центральним іоном і лігандами. Врахування ентропії системи показало, що ліганди координуються як плоскі молекули із перпендикулярним розташуванням один відносно іншого. При реалізації гідразон- α -оксиазинової форми реагентів (аніонні комплекси металів), частка іонної складової координаційних зв'язків між центральним іоном і лігандами зростає. Цей висновок можна зробити на основі зміни ефективного заряду центрального іону та локалізації ефективних зарядів на донорних атомах ліганду (O,N,O). Як приклад, на рис. 3 представлено імовірну структуру комплексів алюмінію з БГПВ, на рис. 4 – розподіл ефективних зарядів у комплексах алюмінію з БГПВ, а у табл. 3 – деякі параметри цих комплексів.

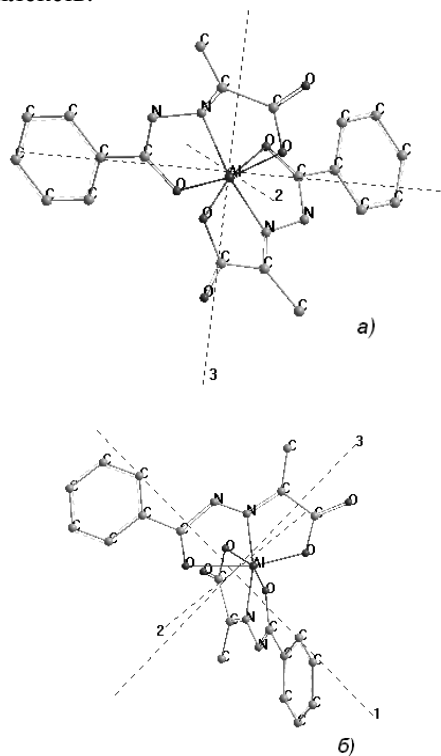


Рис. 3. Імовірна структура комплексів $[\text{Al(БГПВ)}_2]^+$ (а) та $[\text{Al(БГПВ)}_2]^-$ (б).

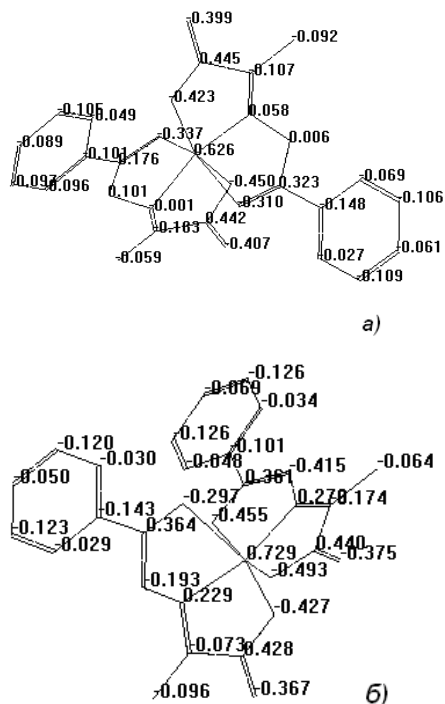


Рис. 4. Розподіл зарядів у комплексах [Al(BGPV)₂]⁺ (а) та [Al(IPPV)₂]⁻ (б).

Таблиця 3. Параметри комплексів алюмінію з БГПВ

Комплекс	Ефект. заряд	S	p	β[MeL ₂]
[Al(BGPV) ₂] ⁺	Al (0,626) L 1 O (-0,310) O (-0,423) N (0,058) L 2 O (-0,337) O (-0,450) N (-0,001)	805,1	10,9	8,3×10 ¹¹
[Al(IPPV) ₂] ⁻	Al (0,729) L 1 O (-0,455) O (-0,493) N (0,272) L 2 O (-0,297) O (-0,427) N (0,229)	733,9	9,5	1,7×10 ¹³

Примітка. S – ентропія (при 293К) Дж/град×моль; p – дипольний момент, Дебай.

Аналіз даних табл. 3 показує, що в аніонному комплексі алюмінію питома частка іонної складової у координаційних зв'язках між іоном алюмінію та лігандом є більшою (більша локалізація позитивного заряду на іоні алюмінію, а також негативного

заряду на атомах оксигену лігандів) [27]. Це призводить до зростання стійкості комплексів, що підтверджується, також, розрахунком ентропії сполуки. Аналогічні результати одержані і для інших комплексів.

Адекватність квантово-хімічних розрахунків перевірялася на моделях подібних до досліджуваних [28-33], шляхом перевірки міжатомних відстаней у внутрішній координаційній сфері комплексів. Похибка не перевищувала 8,8%.

Термогравіметричні дослідження комплексів показали, що різниця термічного розкладу гідразонів та їх комплексів є незначною (ΔT= 9-15°C), причому незалежно від реалізованої у комплексах металів таутомерної форми лігандів. Тому термічна стійкість реагентів та комплексів металів у даному випадку не може бути визначальною причиною різниці поведінки модифікаторів у кислому та лужному середовищі.

На основі дериватографічних досліджень можна запропонувати наступну схему термічного розкладу комплексів металів, зокрема алюмінію, з БГПВ (при реалізації амідогідразонової форми) у середовищі аргону з наступною атомізацією:

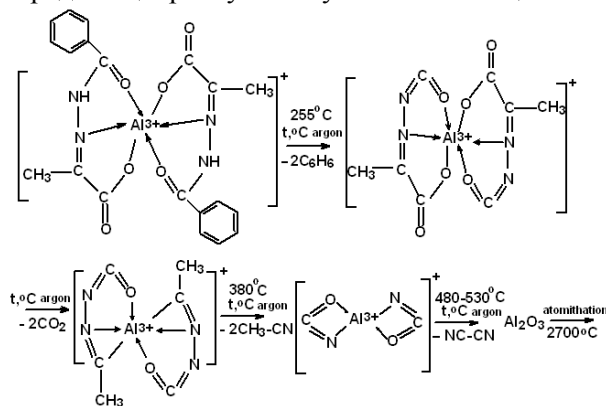


Схема. Термічний розклад комплексів металів з БГПВ у середовищі аргону.

З даних схеми видно, що при температурах > 550°C у графітовій кюветі існують оксиди металів, тому якщо вони є легкими (Ga₂O₃, In₂O₃, Al₂O₃) можлива втрата аналіту і допустима температура піролізу обмежується цим значенням.

Таким чином, різницю поведінки модифікаторів (БГПВ, ІППВ) у кислому (рН 4,0) та лужному (рН 8,0) середовищі можна пояснити зростанням стійкості комплексів

металів з гідразонами у лужному середовищі та зростанні питомої частки іонної складової координаційного зв'язку між центральним іоном та лігандами. Доцільним є, у випадку використання гідразонів як модифікаторів, щоб комплекси мали середню стійкість в межах $\beta=10^{10}$ - 10^{12} .

Висновки

Показано, що ацилгідрозони пірвіноградної кислоти є ефективними модифікаторами матриці при визначенні металів методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії. Встановлено, що причиною різної поведінки модифікаторів у кислому та лужному середовищі є зміна стійкості утворюваних комплексів та іонної складової координаційного зв'язку між центральним іоном та лігандами.

Література

- Butler O.T., Cook J.M., Miles D.L., Davidson C.M., Harrington C.F. Atomic spectrometry update. Environmental analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* (JAAS) – 2009. – **242**, № 2. – P. 131-177.
- Вольнский А.Б. Систематический подход к устранению матричных влияний в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.02 / М., 2001. – 35 с.
- Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному аналізі // Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.02 / Дніпропетровськ, 2000. – 33 с.
- Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1998. – **53**, № 4. – P. 509-535.
- Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца (Pb) и кадмия (Cd) в природных водах с помощью «фтулки-фильтра» / А.Н. Захария, Л.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н. Чеботарев // методы и объекты химического анализа. – 2011. – **6**, № 2. – С. 80-87.
- Chemical modifiers in a tungsten coil electrothermal atomizer / Bruhn C.G., Neira J.Y., Valenzuela G.D., Nobrega J.A. // *J. Anal. At. Spectrom.* (JAAS). – 1998. – **13**, № 1. – P. 29-35.
- Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action / H.M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr and et. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2002. – **57**, № 12. – P. 1835-1853.
- Велигодский И.М. Электротермическое атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов с использованием цирконий-иридиевого перманентного модификатора на карбонизованной основе // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Краснодар, 2009. – 21 с.
- Shuttler I.L. Feuerstein M., Schlemmer G. Long-term stability of mixed palladium-indium trapping reagent for in-situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer // *J. Anal. At. Spectrom.* (JAAS). – 1992. – **47**, № 7. – P. 1299-1301.
- Volynsky A.B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2004. – **59**, № 12. – P. 1799-1821.
- Модифицирование поверхности графитовой печи с использованием химических модификаторов на основе комплексов палладия(II) в электротермическом атомно-абсорбционном методе / А.С. Алемасова, Ю.Б. Высоцкий, Н.Д. Щепина, Д.В. Муратов // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – **1**, № 2. – С. 108-115.
- Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Пиридилазорезорцинат и оксихинолилат палладия (II) как химические модификаторы в атомно-абсорбционной спектроскопии кадмия и сурьмы // *Укр. хим. журн.* – 2002. – **68**, № 6. – С. 75-78.
- Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. – 297 с.
- Вольнский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – **58**, № 10. – С. 1015-1032.
- Луговой К.С., Алемасова А.С. Влияние химических модификаторов на метрологические характеристики атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в почвах // *Укр. хим. журн.* – 2007. – **73**, № 3. – С. 55-59.
- Комплексообразующие модификаторы при атомно-абсорбционном определении тяжелых металлов в поверхностных водах / А.С. Алемасова, И.А. Шевчук, Н.Д. Щепина, В.В. Морева // *Завод. лабор.* – 1996. – **62**, № 12. – С. 21-23.
- Сухарев С.Н., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю. Атомно-абсорбционное определение алюминия в водах // *Химия и технология воды*. – 2010. – **32**, № 4. – С. 408-414.
- Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. Атомно-абсорбционное определение

меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. – 2004. – **26**, № 6. – С. 567-573.

19. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. Визначення кадмію, плюмбуму, купруму та мангану в харчових продуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії // Укр. хім. журн. – 2003. – **69**, № 7. – С. 51-54.

20. Сухарев С.М., Чундак С.С., Росул М.В. Визначення вмісту Zn, Cu та Pb в крові хворих на синдром стопи діабетика методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2003. – Вип. 10. – С. 101-105.

21. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Мишанич Н.І. Визначення купруму в розсолах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2002. – Вип. 7. – С. 94-97.

22. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2000. – **55**, № 2. – P. 103-150.

23. Volynsky A., Tikhomirov S., Elagin A. Proposed mechanism for the action of palladium and nickel modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Analyst. – 1991. – **116**, № 2. – P. 145-148.

24. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

25. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

26. Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлзу Н.В., Луков В.В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими

производными гидразина // Журн. неорган. химии. – 1986. – **31**, № 11. – С. 2831-2843.

27. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 240 с.

28. Structural Studies of Fe(III) and Cu(II) Complexes of Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone, a Synthetic Chelating Agent Exhibiting Diverse Biological Properties / A.A. Aruffo, T.B. Murphy, D.K. Johnson, N.J. Rose, V. Schomaker // Inorganica Chimica Acta. – 1982. – **67**. – P. L25-L27.

29. Liufang Wang, Ying Zhu, Zhengyin Yang, Jigui Wu. Manganese(II) complex of a hydrazone ligand derived from pyruvic acid 4-pyridine carboxylic acid hydrazide – synthesis and crystal structure // Polyhedron. – 1991. – **10**, № 20/21. – P. 2477-2481.

30. Yang Zhengyin, Yang Rudong, Yu Kaibei. Studies on the synthesis and crystal structure of a magnesium complex with pyruvic acid isonicotinoyl hydrazone // Polyhedron. – 1996. – **15**, № 21. – P. 3771-3775.

31. Yang Zhengyin, Yang Rudong, Yu Kaibei. Studies on the synthesis and crystal structure of a barium complex with pyruvic acid isonicotinoyl hydrazone // Polyhedron. – 1996. – **15**, № 21. – P. 3749-3753.

32. Синтез биметаллических комплексов на основе ацетилацетонатов алюминия и железа. Кристаллическая структура $Al_{0.9}Fe_{0.1}(acac)_3$ / А.В. Алексеев, С.А. Громилов, И.А. Байдина, П.А. Стабников, О.В. Прокуда // Журн. структ. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 324-331.

33. The manganese(II) complex of a hydrazone ligand derived from pyruvic acid and semicarbazide— synthesis, properties and crystal structure / Liufang Wang, Zhouren Peng, Xin Wang, Shuyan Yu, Qinbui Luo, Qi Wang // Polyhedron. – 1993. – **12**, № 12. – P. 1505-1508.

ACYLHYDRAZONES OF PYRUVIC ACID AS CHEMICAL MODIFIERS IN ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY

Sukharev S.N., Delegan-Kokajko S.V., Sukhareva O.Yu.

It was shown that the acylhydrazones of pyruvic acid are effective matrix modifiers for determination of metals by electrothermal atomic-absorption spectrometry method. Reason of different behaviors of modifiers in a sour and alkaline environment is a change of stability of the formed complexes and ionic components of coordinating connection between a central ion and ligands.