

МУЛЬТИКОММУТАЦИОННАЯ СХЕМА ЦИКЛИЧЕСКОГО ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИКЕЛЯ, МЕДИ И ЦИНКА В АЭРОЗОЛЯХ ВОЗДУХА

К.С. Фультес, А.В. Булатов, А.Л. Москвин, Л.Н. Москвин

*Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26
kristina-fulmes@mail.ru*

Поступила в редакцию 29 апреля 2013 г.

Для реализации автоматизированного спектрофотометрического многокомпонентного определения предложена схема мультикоммутационного циклического инжекционного анализа (МКЦИА). Коммутируя в схему МКЦИА два однотипных крана-переключателя, два реверсивных одноканальных перистальтических насоса, а также несколько реакционных емкостей становится возможным проведение нескольких фотометрических реакций. Включение стадии смешения растворов потоком газа в реакционных емкостях позволяет достичь полноты протекания фотометрических реакций и, соответственно, обеспечить большую чувствительность определений по сравнению с неравновесными проточными аналогами. Возможности предложенной схемы исследованы на примере одновременного спектрофотометрического определения никеля (II), меди (II) и цинка (II) в аэрозолях воздуха.

Ключевые слова: мультикоммутационный циклический инжекционный анализ, спектрофотометрия, проточный анализ, аэрозоли воздуха, никель, медь, цинк.

Фультес Кристина Степановна - аспирант кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Область научных интересов: проточный анализ, анализ воздуха, определение экотоксикантов в аэрозолях воздуха.

Имеет две научные публикации.

Булатов Андрей Васильевич – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Область научных интересов: проточные методы анализа, анализ водных и газообразных сред, разработка и аттестация государственных стандартных образцов нефти и нефтепродуктов.

Автор более 60 статей.

Москвин Леонид Николаевич - заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета, д.х.н., профессор.

Область научных интересов: методы разделения и концентрирования, хроматографические, проточные методы анализа, радиоаналитические методы, химические и радиохимические технологии в атомной энергетике.

Автор и соавтор более 800 публикаций, включая 3 монографии, учебник в 3-х томах, 450 статей в отечественных и зарубежных научных журналах и более 40 авторских свидетельств и патентов.

Москвин Алексей Леонидович – д.т.н., профессор кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Область научных интересов: автоматизация химического анализа, проточные методы анализа.

Имеет 40 научных публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

При необходимости выполнения массовых анализов одним из важнейших критериев выбора аналитических методов является минимизация

трудовых затрат на их выполнение. Дополнительно при этом необходимо принимать во внимание возможности сокращения расходов пробы, реагентов и образующихся отходов. Общим решением всех

перечисленных проблем является автоматизация и миниатюризация аналитических процедур на принципах проточных методов анализа [1-4]. Среди автоматизированных методов, несмотря на постоянный рост их числа, наиболее широкое распространение в аналитической практике по-прежнему находят спектрофотометрические методы вследствие простоты аналитических процедур и доступности аналитического оборудования [5]. При выборе общих подходов к решению проблемы автоматизации массовых анализов независимо от применяемого аналитического метода в последние годы внимание привлекли схемы проточного анализа, основанные на хемометрических [6] и дифференциально-кинетических [7] подходах. Предложены проточные мультикоммутационные [8-10], мультидетекторные [11] и «сэндвич» системы [12], функционирующие на принципах проточно-инжекционного (FIA) [13], последовательного инъекционного (SIA) [14], мультинасосного проточного (multipumping flow systems - MPFS) [15-17] и мультишприцевого проточно-инжекционного (multisyringe flow injection analysis - MSFIA) [18-19] анализа.

Среди перечисленных вариантов многокомпонентного проточного анализа наибольшее распространение нашли мультикоммутационные и мультидетекторные системы, в которых для коммутации потоков пробы и растворов реагентов, предназначенных для определения нескольких аналитов, в гидравлические схемы включают несколько перистальтических или шприцевых насосов, кранов и один или массив детекторов.

Во всех перечисленных схемах многокомпонентного проточного анализа, функционирующих на принципах вышеупомянутых проточных методов, образование аналитических форм определяемых компонентов происходит при смешении зон пробы и растворов фотометрических реагентов в процессе их перемещения в потоке носителя через смесительную спираль в детектор. В этом случае не обеспечивается полное перекрывание зон пробы и растворов реагентов, и, соответственно, установления равновесия в реакциях образования фотометрических аналитических форм. В результате автоматизированные проточные методики уступают по чувствительности определений своим стационарным аналогам [3]. Дополнительно происходит снижение чувствительности в результате дисперсии зон проб в процессе их перемещения в потоке носителя по гидравлическим трассам [3].

Обеспечить полноту протекания фотометрических реакций и устранить дисперсию пробы в потоке носителя позволяют равновесные проточные методы, появившееся в последние годы: проточно-порционный анализ (FB) [20] и циклический инъекционный анализ (ЦИА) [21, 22]. В схемы FB и ЦИА, включаются реакцион-

ные емкости – смесительные камеры, в которых создаются условия для полного завершения реакции образования аналитических форм, что позволяет обеспечить чувствительность на уровне стационарных аналогов. По простоте конструкции отдельных узлов гидравлической схемы и по своим функциональным возможностям для реализации идеи создания мультикоммутационных проточных равновесных систем более предпочтительным представляется вариант ЦИА. В этом случае, за счёт коммутации нескольких кранов-переключателей, перистальтических насосов и реакционных емкостей появляется возможность реализации гидравлических схем для одновременного определения нескольких аналитов.

Целью данного исследования явилась разработка мультикоммутационной проточной системы на принципах ЦИА для многокомпонентного спектрофотометрического анализа. Для проверки аналитических возможностей и подтверждения эффективности предлагаемой схемы анализа выбрана задача спектрофотометрического определения водорастворимых форм никеля (II), меди (II) и цинка (II) в жидкофазных аэрозолях воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартные растворы ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) готовили растворением соответствующих навесок $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 0.1 М HNO_3 соответственно. Приготовленные растворы аналитов стандартизировали методом комплексонометрии. Рабочие растворы аналитов готовили путем последовательного разбавления стандартных растворов бидистиллированной водой.

Раствор для спектрофотометрического определения никеля (II) на основе диметилглиоксима готовили непосредственно перед экспериментом смешением 0.7 М раствора тартрата калия-натрия, 0.15 М раствора персульфата аммония, 6 М раствора NaOH и 1 мМ раствора диметилглиоксима в соотношении 1:3:8:2 соответственно.

0.02 мМ раствор пикрамина-эпсилон (2,4-динитрофенол-(6-азо-2)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота), выбранного в качестве реагента для определения ионов меди (II), готовили непосредственно перед экспериментом, смешением 0.04 М раствора фотометрического реагента и 1 М HCl в соотношении (1:1) соответственно.

0.05 мМ раствор 8-хинолиназо-эпсилон (3,8-дисульфо-1-нафтол-(2-азо-8')-хинолина, предложенного в качестве перспективного фотометрического реагента на ионы цинка (II), готовили непосредственно перед экспериментом смешением 0.03 М раствора аскорбиновой кислоты, 0.01 М раствора тиомочевины, аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 10$) и 0.1 мМ раствора хромогенного реагента в соотношении 1:1:2:4 соответственно.

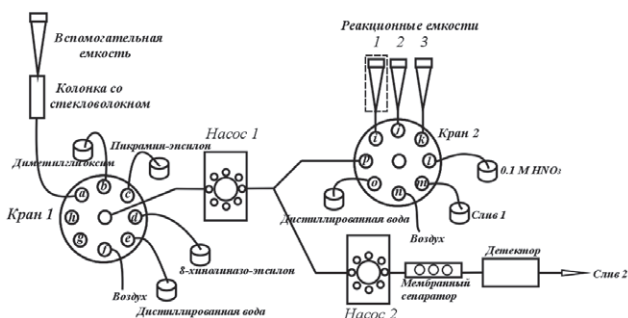


Рис. 1. Гидравлическая схема мультикоммутационного циклического инъекционного спектрофотометрического определения водорастворимых форм никеля (II), меди (II) и цинка (II) в аэрозолях воздуха

Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Экспериментальная система МКЦИА (рис. 1), была смонтирована с использованием двух восьмифазовых соленоидных кранов (Cole-Parmer, США), двух реверсивных перистальтических насосов MasterFlex L/S (Cole-Parmer, США) (скорость потока от 0.5 до 5 мл/мин), трёх однотипных термостатируемых реакционных емкостей (стеклянные трубки с воронкообразным входом с нижней стороны высотой 20 мм и внутренним диаметром 10 мм), вспомогательной емкости (стеклянные трубки с воронкообразным входом с нижней стороны высотой 20 мм и внутренним диаметром 10 мм), источника видимого света LS-1 и спектрометра USB 4000 (Ocean Optics, США), проточной кюветы FIA-Z-SMA-50-TEF (длина оптического пути 50 мм) (Fialab, США), трубок для коммуникаций из политетрафторэтилена (внутренний диаметр 0.5 мм) и одноканального мембранного сепаратора собственной конструкции с микропористой мембраной из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Для проведения контрольных анализов концентратов аэрозолей использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) ELAN DRC-e ICP-MS (Perkin-Elmer, USA/Canada).

Кислотность растворов измеряли на pH-метре pH-410 (Аквилон, Россия).

Выделение жидкофазных аэрозолей из воздуха проводили на адгезионные колонки со стекловолокном по описанной ранее методике [23, 24]. Размеры колонки – 45 ± 5 мм, диаметр – 4 мм. Для отбора проб воздуха использовали электрический аспиратор (Model A-01, Niki MLT, Russia).

Генерирование стандартных образцов жидкофазных аэрозолей в воздухе, содержащих водорастворимые формы никеля (II), меди (II) и цинка (II) в диапазоне концентраций от 1 до 100 мкг/м³, проводили с применением ультразвукового генератора Supra HDS-104 (Supra, Китай), в который помещали от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы NiSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O и Zn(CH₃COO)₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обоснование выбора общей схемы системы МКЦИА

Для автоматизации многокомпонентного спектрофотометрического анализа предлагается схема (рис. 1), которая предполагает коммутацию двух однотипных кранов и двух реверсивных одноканальных перистальтических насосов. Один из кранов предназначен для последовательного отбора порций пробы, растворов реагентов и газовой фазы для перемешивания реакционных смесей. Второй кран коммутируется с реакционными емкостями. Количество реакционных емкостей определяется количеством аналитов и, соответственно, числом необходимых для их определения фотометрических реакций. В свою очередь, их число ограничено количеством каналов используемого крана.

Для выполнения функций реакционных емкостей (РЕ) предпочтение отдано трубкам с воронкообразным входом с нижней стороны, изготовленным из стекла. При использовании полимерных трубок происходит прилипание к их стенкам пузырьков газа из раствора, что приводит к невоспроизводимости объемов растворов отбираемых РЕ. При изучении влияния диаметра используемых РЕ на воспроизводимость аналитического сигнала установлено, что при увеличении внутреннего диаметра РЕ от 5 до 10 мм среднее квадратичное отклонение (СКО) уменьшается от 3 до 0.25 %. При дальнейшем увеличении диаметра РЕ наблюдается обратная тенденция роста СКО. Поэтому в качестве рабочих были выбраны РЕ с внутренним диаметром 10 мм, обеспечивающие минимальное СКО и наиболее эффективное удаление пузырьков воздуха из раствора. В качестве оптимальных объемов пробы и раствора хромогенного реагента были выбраны 0.2 мл, которые при выбранных параметрах узлов гидравлической схемы обеспечивают их минимальный расход и максимальную воспроизводимость (СКО составляет 0.5 %).

С целью предотвращения смешения зон аналитических форм при их последовательном перемещении из РЕ в детектор эти зоны сегментируются пузырьками газа, которые вводятся в систему по линии подачи воздуха для перемешивания растворов в РЕ. Для устранения пузырьков газа из потока перед детектором устанавливается мембранный сепаратор.

Для спектрофотометрического циклического инъекционного определения ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) были выбраны высокочувствительные фотометрические реагенты диметилглиоксим, пикрамин-эпсилон и 8-хинолиназо-эпсилон, позволяющие проводить определение данных аналитов при их совместном присутствии.

Отбор и подготовка пробы

С целью выбора оптимальных условий отбора пробы жидкофазных аэрозолей в воздухе были выполнены специальные эксперименты с генератором аэрозолей для проверки полноты выделения аэрозолей в зависимости от скорости и длительности аспирирования воздуха через адгезионные колонки. Для этого колонки для концентрирования аэрозолей, подключённые на вход аспиратора, устанавливали в потоке генерируемых аэрозолей воздуха по схеме, представленной на рис. 2. При этом колонку для концентрирования дисперсной фазы аэрозолей последовательно соединяли с аналогичной контрольной колонкой и электрическим аспиратором.

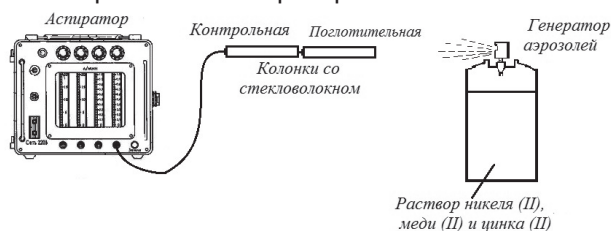


Рис. 2. Схема адгезионного выделения дисперсной фазы аэрозолей воздуха

На основании предварительных экспериментов при определении водорастворимых форм никеля (II), меди (II) и цинка (II) в аэрозолях воздуха, пробу пропускали через систему из двух последовательно соединённых колонок со стекловолокном с помощью электрического аспиратора со скоростью 2 л/мин в течение 15 мин. Первая из двух колонок являлась пробоотборной, а вторая использовалась для проверки отсутствия проскока дисперсной фазы аэрозолей через первую. При этом отбор пробы последовательно проводили в различных точках обследуемых помещений, а в каждой точке отбиралось не менее двух проб. После этого одну из двух колонок коммутировали в схему МКЦИА

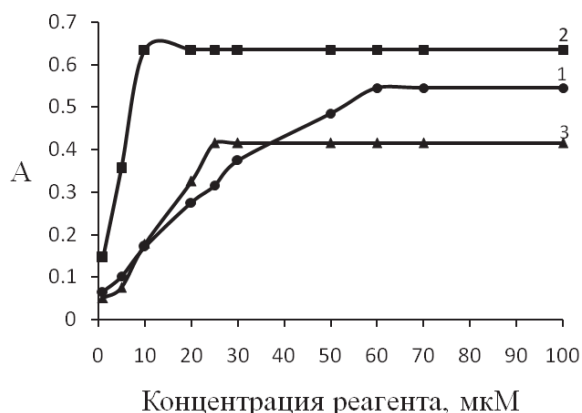


Рис. 3. Влияние концентрации диметилглиоксима (1), пикрамина-эпсилон (2) и 8-хинолиназо-эпсилон (3) на оптическую плотность растворов их комплексов с ионами никеля (II), меди (II) и цинка (II), соответственно ($C_{Ni} = 5$ мкМ, $C_{Cu} = 5$ мкМ, $C_{Zn} = 12$ мкМ)

или в параллельном эксперименте элюировали аналиты 5 мл 0.1 М HNO_3 для последующего анализа элюата методом ICP-MS.

Выбор условий спектрофотометрического определения ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) и их адаптация к схеме МКЦИА

Для оптимизации условий протекания фотометрических реакций ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) с выбранными хромогенными реагентами в условиях МКЦИА было изучено влияние концентрации растворов реагентов на полноту протекания реакции. Для этого (рис. 1) в термостатируемую РЕ (1) (35 °С) подавали 0.2 мл смешанного раствора ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) (концентрации $C_{Ni} = 5$ мкМ, $C_{Cu} = 5$ мкМ, $C_{Zn} = 12$ мкМ) и 0.2 мл раствора одного из хромогенных реагентов, концентрацию которого изменяли от 2 до 100 мкМ. Растворы перемешивали при помощи потока атмосферного воздуха в течение 60 с, после чего выдерживали паузу в течение 240 с. Установлено, что для определения ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) оптимальными концентрациями соответствующих хромогенных реагентов являются 60 мкМ, 10 мкМ и 25 мкМ (рис. 3).

Влияние температуры и времени на полноту протекания фотометрических реакций в условиях МКЦИА по вышеописанной схеме было изучено в интервале температур от 25 до 70 °С и в интервалах времён нахождения растворов в РЕ от 1 до 10 мин. Полученные результаты свидетельствуют о том (рис. 4, А), что оптимальными условиями образования диметилглиоксима никеля (II) является термостатирование реакционной смеси при температуре 35 °С в течение 360 с. Образование комплексов ионов цинка (II) и меди (II) происходит практически мгновенно (рис. 4, В и С), однако при температурах выше 40 и 50 °С соответственно происходит их постепенное разрушение с образованием гидроксокомплексов.

Анализ концентрата аэрозолей по схеме МКЦИА

Для проверки адекватности предложенной схемы МКЦИА и представленной на (рис. 1) проточной системы для её реализации колонка с концентратом аэрозолей была установлена в эту систему. В процессе выполнения анализа концентрат через краны (2 и 1) с помощью реверсивного насоса (1) элюируется из колонки 0.1 М HNO_3 во вспомогательную емкость (ВЕ) со скоростью 1 мл/мин. После этого в эту же ВЕ подаётся воздух (о) в течение 30 с со скоростью 5 мл/мин для перемешивания в ней элюата. Затем из ВЕ с помощью реверсивного насоса (1) при переключении кранов (1 и 2) в РЕ (1, 2, 3) последовательно отбираются по 0.2 мл элюата.

На втором этапе в термостатируемую РЕ (1) (35 °С) с первой аликвотой пробы подаётся

0.2 мл 0.12 мМ раствора диметилглиоксима (b) и атмосферный воздух (f) в течение 30 с для перемешивания растворов, после чего гомогенный раствор термостатируется в РЕ (1) в течение 240 с до завершения реакции образования диметилглиоксимата никеля.

На третьем этапе в РЕ (2) со второй аликвотой пробы подаётся 0.2 мл 0.02 мМ раствора пикрамина-эпсилон (c) и атмосферный воздух (f) в течение 30 с. При этом в ней происходит образование комплекса меди (II) с пикрамино-эпсилон.

На четвертом этапе в РЕ (3) с третьей аликвотой пробы подаётся 0.2 мл 0.05 мМ раствора 8-хинолиназо-эпсилон (d) и атмосферный воздух (f) в течение 30 с, в результате чего в ней происходит образование комплекса цинка (II) с 8-хинолиназо-эпсилон.

На заключительном этапе с помощью насоса (2) последовательно отбираются и направляются в детектор по 0.4 мл растворов из РЕ (1), РЕ (2) и РЕ (3). После каждого заполнения кюветы детектора растворами аналитических форм аналитов кюветы промываются 0.2 мл дистиллированной воды (n). Измерение оптической плотности растворов комплексов ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II) производится при длинах волн 465, 550 и 560 нм соответственно в режиме остановленного потока. На заключительном этапе вся система промывается дистиллированной водой (e).

При проведении испытаний разработанной методики была использована процедура градуировки анализатора по стандартным растворам ионов никеля (II), меди (II) и цинка (II); предел обнаружения для никеля (II) и меди (II) (3s) составил 0.3 мкг/м³, для цинка – 3 мкг/м³. Линейный диапазон определяемых концентраций никеля (II) и меди (II) находится в диапазоне от 1 до 40 мкг/м³ и цинка (II) – от 10 до 100 мкг/м³. Во всех случаях значения концентраций пересчитаны на содержания металлов в аэрозолях при объеме пробы 30 л. Относительное стандартное отклонение составило 1.5 % для фона, 1.0 % – для концентрации 1 мкг/м³ и 1.5 % – для концентрации 100 мкг/м³ (n = 10).

Контрольный ICP-MS анализ концентрата аэрозолей

Определение аналитов из колонок с параллельно отобранными пробами проводили с применением метода ICP-MS. При этом концентрат аэрозолей из стекловолоконной колонки элюировали 5 мл 0.1 М HNO₃, после чего элюат разбавляли до 10 мл бидистиллированной водой и проводили определение методом ICP-MS при следующих условиях. Максимальная мощность, подводимая к плазме, составляла 1300 Вт. Скорости потоков аргона составили: плазмообразующий – 15 л/мин, вспомогательный – 1 л/мин, распылительный – 0.8 л/мин. Время сканирования 25 мс. Распыление

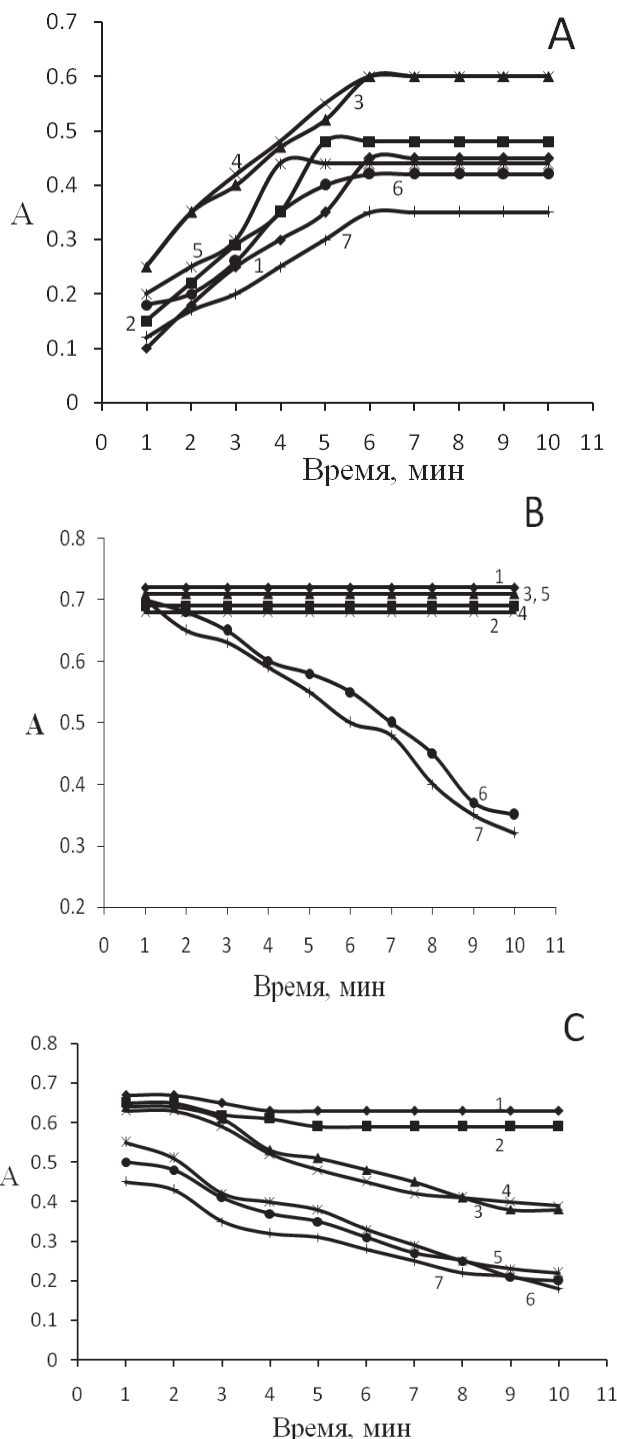


Рис. 4. Влияние температуры (1 – 25 °С, 2 – 30 °С, 3 – 35 °С, 4 – 40 °С, 5 – 50 °С, 6 – 60 °С, 7 – 70 °С) и времени перемешивания на оптическую плотность растворов комплексов ионов никеля (II) с диметилглиоксимом (R₁) (A), меди (II) с пикрамино-эпсилон (R₂) (B) и цинка (II) с 8-хинолиназо-эпсилон (R₃) (C) (C_{Ni} = 5, C_{Cu} = 5, C_{Zn} = 12 мкМ), C_{R1} = 60, C_{R2} = 10, C_{R3} = 25 мкМ)

раствора пробы проводили с применением ультразвукового генератора аэрозолей. Для построения градуировочной зависимости использовали мультиэлементный стандартный образец (ICP-MS CertiPUR, Merck, Германия).

Таблица 1

Результаты определения водорастворимых форм никеля, меди и цинка в аэрозолях воздуха гальванического цеха ($n = 2$, $P = 0.95$)

Точка отбора пробы	Никель, мкг/м ³ (S_r , %)		Медь, мкг/м ³ (S_r , %)		Цинк, мкг/м ³ (S_r , %)	
	SWIA	ICP-MS	SWIA	ICP-MS	SWIA	ICP-MS
1	1.7 (1.8 %)	1.8 (1.2 %)	2.0 (2.5 %)	1.8 (3.0 %)	19 (5.5 %)	16 (6.3 %)
2	1.5 (1.5 %)	1.7 (1.8 %)	2.2 (2.1 %)	1.9 (2.5 %)	15 (3.4 %)	13 (2.5 %)
3	2.1 (2.5 %)	2.0 (2.0 %)	1.7 (1.5 %)	1.5 (1.6 %)	13 (5.0 %)	15 (5.5 %)

Испытание методики на реальных объектах

Разработанная методика была проверена на реальных пробах воздуха рабочей зоны. Отбор проб осуществлялся в гальваническом цеху, где параллельно проводилось никелирование, меднение и цинкование металлических изделий. Колонки после отбора пробы помещали в контейнеры и доставляли в лабораторию для анализа концентрата методами МКЦИА и ICP-MS. Как видно из полученных результатов (табл. 1), найденные содержания аналитов в аэрозолях методами МКЦИА и ICP-MS практически совпадают, что подтверждает правильность получаемых результатов по разработанной методике. Относительные стандартные отклонения не превышают 5 % для никеля (II) и меди (II) и 10 % для цинка (II). Аналитические характеристики представлены в табл. 2. Разработанная методика позволяет определять в аэрозолях воздуха содержание никеля и меди в диапазоне от 1 до 40 мкг/м³ и цинка от 10 до 100 мкг/м³.

Таблица 2

Аналитические характеристики разработанной методики

Параметры	Никель	Медь	Цинк
pH	10	1	10
Объем пробы, л	30	30	30
Диапазон определяемых концентраций, мкг/м ³	1.0-40	1.0-40	10-100
Уравнение градуировки:			
Intercept	- 0.0963	- 0.0963	-0.0080
Slope	6.6636	6.6636	0.00973
Коэффициент корреляции	0.9986	0.9986	0.9957
Предел обнаружения, мкг/м ³	0.3	0.3	3
СКО, % ($n = 6$)	1.6	1.6	2.5

ВЫВОДЫ

Результаты выполненных исследований позволяют утверждать, что благодаря функциональным особенностям гидравлических схем ЦИА становится возможным реализовать идею мультикоммутационного проточного анализа, обеспечивающего спектрофотометрическое определение нескольких аналитов из одной пробы с использованием индивидуальных фотометрических реагентов для каждого. Включение в схему ЦИА нескольких кранов, насосов и реакционных емкостей обеспечивает возможность последовательного проведения нескольких спектрофотометрических реакций. В отличие от ранее предложенных мультикоммутационных методов на принципах FIA и SIA, МКЦИА позволяет достичь полноты протекания фотометрических реакций за счет включения стадии смешения растворов в реакционных емкостях потоком газа, и, соответственно, обеспечить большую чувствительность измерений по сравнению с неравновесными проточными аналогами. В приведенном примере определения никеля (II), меди (II) и цинка (II) в дисперсной фазе аэрозолей последнее существенно для случая определения никеля (II), реакция которого с диметилглиоксимом затруднена во времени.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 13-03-00031-а) за финансовую поддержку

Литература

- Melchert W.R., Reis B.F., Rocha F.R.P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 714. P. 8-19.
- Trojanowicz M. *Advance in flow analysis. Instrumentation and applications.* WILEY-VCH, 2008. 250 p.
- Cerda A., Cerda V. *An Introduction to Flow Analysis.* Palma de Mallorca: SCIWARE, 2009. 220 p.
- Miro M., Hansen E. H. Miniaturization of environmental chemical assays in flowing systems: The lab-on-a-valve approach vis-à-vis lab-on-a-chip microfluidic devices // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 600. P. 46-57.
- Morales-Rubio A., Reis B. F., Guardia M. Multi-commutation in spectrometry // *Trends Anal. Chem.* 2009. V. 28, № 7. P. 903-913.

6. Death D.L., Cunningham A.P., Pollard L.J. Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64. P. 1048-1058.
7. Multicommutation in flow analysis. Part 4. Computer-assisted splitting for spectrophotometric determination of copper and zinc in plants / C.C. Oliveira et [al.] // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 332. P. 173-178.
8. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends / M.A. Feres et [al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 618. P. 1-17.
9. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends / F.R.P. Rocha et [al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 468. P. 119-131.
10. Icardo M.C., Mateo J.V., Calatayud J.M., Multicommutation as a powerful new analytical tool // *Trends Anal. Chem.* 2002. V. 2, № 5. P. 366-378.
11. Castro M.D.L., Cases M.V. Simultaneous Determinations in Flow Injection Analysis A Review // *Analyst.* 1984. V. 109. P. 413-419.
12. Flow injection system based on the sandwich technique for saving expensive reagents / A.N. Araujo et [al.] // *Clinica Chim. Acta.* 1991. V. 203. P.67-76.
13. Ruzicka J., Hansen E.H. Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis // *Anal. Chim. Acta.* 1975. V. 78. P.145-157.
14. Ruzicka J., Marshall G.D. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays // *Anal. Chim. Acta.* 1990. V. 237. P. 329-343.
15. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities / R.A.S. Lapa et [al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 466. P. 125-132.
16. Multipumping flow systems: an alternative approach to sample handling in spectroscopy measurements / J.L.M. Santos et [al.] // *Spectrosc. Lett.* 2007. V. 40. P. 41-50.
17. Multi-pumping flow systems: The potential of simplicity / J.L.M. Santos et [al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 600. P. 21-28.
18. Segundo M. A., Magalhaes L.M. Multipumping flow systems: An alternative approach to sample handling in spectroscopy measurements // *Analyt. Scien.* 2006. V. 22. P. 3-8.
19. Miro M., Cerda V., Estela J.M. Multisyringe flow injection analysis: characterization and applications // *Trends Anal. Chem.* 2002. V. 21, № 3. P. 199-210.
20. Flow-batch analysis / P.H.G.D. Diniz et [al.] // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 35. P. 39-49.
21. Mozzhukhin A.V., Moskvin A.L., Moskvin L.N. Stepwise injection analysis as a new method of flow analysis // *J. Anal. Chem.* 2007. V. 62, № 5. P. 475-478.
22. The stepwise injection analysis as a new opportunity for automation of chemical analysis of liquid, gaseous and solid-phase samples / A.V. Bulatov et [al.] // *J. of Flow Inject. Anal.* 2010 V. 27, № 1. P.13-19.
23. Циклическое инжекционное фотометрическое определение никеля в аэрозолях воздуха / К.С. Фультес и [др.] // *Ж. аналит. хим.* 2013. Т. 68, № 1, С. 1-4.
24. Циклическое инжекционное фотометрическое определение водорастворимых форм меди в аэрозолях воздуха / К.С. Фультес и [др.] // *Аналитика и контроль.* 2012. Т.16, №3. С. 1-6.

MULTICOMMUTATED STEPWISE INJECTION ANALYSIS AS APPROACH FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL (II), COPPER (II) AND ZINC (II) IN AIR AEROSOLS

Ch.S. Fulmes, A.V. Bulatov, A.N. Moskvin, L.N. Moskvin

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Saint Petersburg State University
Saint Petersburg, pr. Universitetskij 26, 198504, Russian Federation*

A Multicommutated Stepwise Injection Analysis (**MCSWIA**) has been suggested for the simultaneous automation spectrophotometric determination of several components. Commutation to the MCSWIA manifold of two solenoid valves, two bidirectional peristaltic pumps and several mixing chambers provides the possibility to carry out several colour-forming reactions. Thus, including the step of mixing of the sample with colour-forming reagent solutions by a gas bubbles in the mixing chambers allows to achieve the homogeneous solution and the completeness of colour-forming reactions.

The number of mixing chambers is determined by the number of analytes and the corresponding number of colour-forming reactions, which are necessary for their determination. In turn, the number of mixing chambers is limited by the number of ports of a valve. The performance of the suggested approach is demonstrated by the MCSWIA spectrophotometric determination of nickel (II), copper (II) and zinc (II) in air aerosols.

Key words: Multicommutated Stepwise Injection Analysis; Spectrophotometry; Flow Analysis; Air Aerosols; Nickel; Copper; Zinc.