

## НОВАТА ТЕРМИНОЛОГИЯ НА IUPAC ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ И РАЗДЕЛЯНЕ НА ФОРМИТЕ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ

Е. РУСЕВА

Институт по обща и неорганична химия, БАН, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл.11, 1113 София  
Факс: (02) 705024, ел. поща: elruss@svr.igic.bas.bg

Дискутираните в настоящата статия термини са изцяло в светлината на публикувания неотдавна материал [1].

Следи от елементите играят важна роля в живота на нашата планета. Някои елементи проявяват силно токсично действие спрямо живите организми, други – т. нар. “есенциални” елементи, са необходими за функционирането и развитието им, а има и такива елементи, които в определени дози са есенциални, но при по-високи дози стават токсични. Много от описаните ефекти зависят силно от съответната форма, под която елементът присъства в системата. Нещо повече, някои форми на елементите изобщо не са токсични или пък токсичното им действие е различно.

От изложеното до тук става ясно, че определянето на тоталното съдържание на даден елемент в даден обект не е достатъчно, за да се оцени токсичното му действие, съответно екологичния риск. За целта е необходимо да се познава съдържанието на различните форми на елемента или поне съдържанието на най-токсичната форма. Често различните химични форми на даден елемент или неговите съединения се означават с думата „species“ (български еквивалент „форма, форми“). Думата произхожда от латински, като формите за единствено и множествено число са еднакви. Споменавам този факт, защото в английския език съществува дума „specie“ със съвсем друго значение и тя в никакъв случай не бива да се разглежда като форма за единствено число на „species“. Думата „species“ има 7 различни значения, като първото от тях е „определен вид“, „разновидност“. В биологията също означава „вид“. По-нататък ще бъде дадена дефиниция за това понятие в химията. Терминът „speciation“ (български еквивалент “определяне на форми“ вж.[2], за съжаление не може да се преведе с една дума) най-вероятно произлиза от „species“ и се появява в литературата по аналитична химия в началото на 80-те години на ХХ век (в биологията се използва отдавна и означава „процес на развитие на нови видове чрез еволюция“). Първата дефиниция е тази на Florence [3] – „определяне на индивидуалните форми на елемент

та, които, взети заедно, съставят неговата тотална концентрация в пробата“. По-късно се появяват и други дефиниции като например тази на Lund [4], която гласи: „използване на аналитични методи, които могат да дадат сведения за физико-химичните форми на елементите“. Schroeder [5] говори за „physical speciation“ – определяне на физичните форми, и отделно за „chemical speciation“ – определяне на химичните форми.

Терминът, за съжаление, се използва по най-различни начини [6]. С обединените усилия на три подразделения на IUPAC (Analytical Chemistry Division – Commission on Microchemical Techniques and Trace Analysis, Chemistry and the Environment Division – Commission on Fundamental Environmental Chemistry, Chemistry and Human Health Division – Clinical Chemistry Section, Commission on Toxicology) е изработен документ [1], който представлява опит да се сложи край на съществуващата объркваща употреба на термина „speciation“, който освен от химици-аналитици се използва и от специалисти в други научни дисциплини.

Целта на настоящата статия е да се запознае накратко химическата общественост в нашата страна с дефинициите на понятията „speciation“ и „species“, свързани с определяне и разделяне на химичните форми на елементите, както и с някои структурни аспекти и методологични подходи (според погоре цитирания документ). Преди да започна с конкретните дефиниции бих желала да подчертая, че в документа, както ще видим по-нататък, се прави разграничение между понятията „speciation“ (определяне) и „fractionation“ (разделяне), което логично произтича от факта, че преди да се определят различните форми, те трябва да се разделят.

### I. ДЕФИНИЦИИ НА ТЕРМИНИТЕ, СВЪРЗАНИ С ОПРЕДЕЛЯНЕ И РАЗДЕЛЯНЕ НА ФОРМИТЕ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ

1. „Chemical species“ – „Specific form of an element defined as to isotopic composition, electronic, or oxidation state, and/or complex of molecular structure“

Български еквивалент: „химична форма, химични форми“. Терминът се отнася до химичните елементи. Дефиниция: „специфична форма на даден елемент, описваща изотопния му състав, електронното състояние или степента на окисление и/или строежа на комплексите му или макромолекулите с негово участие“.

2. „*Speciation analysis*“ – „*analytical activities of identifying and/or measuring the quantities of one or more individual chemical species in a sample*“

Български еквивалент: „анализ, при който се определят формите на елементите“. Терминът се отнася до аналитичната химия. Дефиниция: „аналитични действия, целящи идентифициране и/или измерване количествата на една или повече индивидуални химични форми в пробата“.

3. „*Speciation of an element; speciation*“ – „*distribution of an element amongst defined chemical species in a system*“

Български еквивалент: „определяне формите на елемента“. Дефиниция: „разпределение на елемента в системата между определени химични форми“.

4. „*Fractionation*“ – „*process of classification of an analyte or a group of analytes from a certain sample according to physical (e.g., size, solubility) or chemical (e.g., bonding, reactivity) properties*“

Български еквивалент: „разделяне, фракциониране“. Дефиниция: „процес, при който определяемият компонент или няколко компонента се подреждат в групи според физични (напр. размер, разтворимост и т. н.) или химични (напр. начин на свързване, реактивоспособност и т. н.) свойства.

За да могат отделните химични форми да бъдат разграничени и измерени, те трябва да са термодинамично стабилни и да притежават някакво минимално време на живот.

## II. ХИМИЧНИ ФОРМИ

В този раздел ще бъдат разгледани поотделно всички компоненти на дефиницията за химична форма на елемента:

**Изотопен състав.** Известно е, че химичните елементи имат различен брой изотопи. Всеки изотоп се разглежда като отделна химична форма. Разпространението на изотопите в природата зависи от различни фактори. Наблюдавани разлики в изотопния състав могат да се използват за проследяване на различни процеси. Например промяната в съотношението между  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  се използва за прогнозиране на дългосрочни тенденции, свързани с промяна на климата. От друга страна, различните изотопи имат различно биологично действие, например  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$  проникват с различна скорост през клетъчните мембрани. Като се

има предвид, че литиеви соли се използват при лечение на маниакално-депресивни заболявания, е очевидно, че при производство на литиеви соли за клинична употреба ще е необходимо да се провежда анализ за определяне на съдържанието на отделните изотопи.

**Електронно състояние и степен на окисление.** Степента на окисление на даден елемент определя в най-голяма степен неговата токсичност. Например, арсенът присъства в обекти от околната среда под различни форми, които се различават както по степен на окисление ( $-\text{III}$ ,  $+\text{III}$ ,  $+\text{V}$ ), така и по своя характер – органични и неорганични. От неорганичните форми най-силно токсични са арсинът  $\{\text{As} (-\text{III})\}$  и арсенигът  $\{\text{As} (+\text{III})\}$ , а арсенатът  $\{\text{As} (+\text{V})\}$  е по-малко токсичен, докато органичните форми монометиларсенат и диметиларсенат (срещат се в някои води) са много по-малко токсични от неорганичните форми. Органичните форми арсенобетаин и арсенохолин, които присъстват в животински тъкани, изобщо не са токсични.

Ще бъде приведен още един пример с  $\text{Cr}(\text{III})$  и  $\text{Cr}(\text{VI})$  с цел да се покаже различната биохимия на двете форми, от една страна, и разликите с арсена, от друга. За разлика от арсена, при който  $\text{As}(\text{III})$  е далеч по-токсичен от  $\text{As}(\text{V})$ , при хрома е точно обратното –  $\text{Cr}(\text{VI})$  е генно токсичен и канцерогенен, докато  $\text{Cr}(\text{III})$  е „есенциален“ за нормалния метаболизъм на глюкозата.  $\text{Cr}(\text{VI})$  не се свързва с ДНК, докато  $\text{Cr}(\text{III})$  се свързва.  $\text{Cr}(\text{VI})$  се възприема много лесно от голям брой клетки (под формата на  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), докато  $\text{Cr}(\text{III})$  прониква трудно през липидните мембрани.

Степента на окисление на елемента влияе също и върху неговото усвояване или изхвърляне от живите организми. Например,  $\text{Fe}(\text{II})$  катионът е разтворим във физиологичните разтвори в организма и дифундира свободно през мембраните, докато  $\text{Fe}(\text{III})$  катионът прониква по-трудно в клетките и е много повече предразположен към хидролиза във водни и биологични системи.

**Неорганични съединения и комплекси.** Разпределението на елемента под формата на различни неорганични съединения влияе върху неговия пренос и разпространение в биологичните системи, тъй като различните съединения се характеризират с различна разтворимост, заряд и коефициент на дифузия. Значението на определянето на съдържанието на различните неорганични съединения, които присъстват в системата, може да се види от следния пример с  $\text{Ni}$  и негови неорганични съединения:  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NiSO}_4$  са разтворими във вода и при орално приемане са слабо токсични. Никеловите оксиди и сулфили, обаче, са токсични ( $\text{Ni}_2\text{S}_3$  е канцерогенен). Те присъстват във въздуха в района на металургични предприятия и при контрол

на работната среда е необходимо да се определя не тоталната концентрация на никел, а концентрациите на токсичните му съединения, сведения за които се получават именно чрез анализа на различните форми на елемента.

От неорганичните комплекси на елементите най-голям интерес представляват техните хидроксо-комплекси поради различната им разтворимост. Като пример за много стабилен неорганичен комплекс от този тип може да се посочи комплексът  $Al_13O_4(OH)_{24}$ . Някои полимерни алуминиеви хидроксокомплекси са силно токсични.

В обекти от околната среда присъстват най-разнообразни неорганични комплекси.  $SO_4^{2-}$  и  $Br^-$  обикновено образуват слаби комплекси, които не са от значение за големи сладководни басейни, но за други видове води, например морска вода, могат да се окажат важни. Интерес за някои елементи представляват комплекси с участие на  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ .

*Органични комплекси.* Комплексообразуването на елементи с органични лиганди води до получаването на комплекси, характеризиращи се с различна термодинамична стабилност и лабилност – термин, свързан с реактивоспособността на химичните форми на елементите. Докато някои комплекси са „лабилни“ по време на анализа, други, например фериоксамин, са достатъчно стабилни, за да бъдат изолирани количествено. Важни данни за тези комплекси са стойностите на стабилитетните им константи, техният състав (отношение метал:лиганд), както и разпределението им като функция от рН.

*Органометални съединения.* Дефиницията за тези съединения е: „съединения, съдържащи ковалентна връзка между метален атом и въглерод, при което под метален атом се разбират всички елементи с изключение на С, Н и благородните газове“. В природата тези съединения се получават главно в резултат на биометилиране (или по-точно биоалкилиране). Към тази група химични форми принадлежат и арсенозахарите и селено-аминокиселините. Алкиловите производни на арсена и селена представляват метаболити на тези елементи в повечето организми. Докато при метилирането на металите тяхната токсичност обикновено се повишава, то метилирането на арсена и селена допринася за тяхното обезвреждане. Най-голям интерес представлява анализът на органо-металните съединения на As (вж. по-горе), Se, Hg, Sn и Pb, напр. трифенил калай (фунгицид), натриев монометиларсонат (хербицид), тетраметил- и тетраетилолово (добавки към бензините), метилживак и диметилживак. Последните оказват токсично действие върху централната нервна система.

*Макромолекулни съединения и комплекси.* Макромолекулното ниво е най-високото структур-

но ниво, на което се провежда анализът на формите. Към тази група химични форми принадлежат металните комплекси с хуминови и фулвови киселини, както и с различни белтъци. Анализът на формите на елементите, принадлежащи към тази група, в биологични течности на човешкия организъм включва определянето на съдържанието на комплекси на метали, като напр. алуминий, желязо, с албумин и трансферин.

### III. МЕТОДОЛОГИЧНИ ПОДХОДИ ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ФОРМИТЕ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ

Тук ще бъдат споменати накратко методите, които се използват при анализ на съдържанието на всички форми, разгледани в предишния раздел.

За определяне на изотопния състав се използват маспектрометрични техники като TIMS (маспектрометрия с термична йонизация), ICP-MS (маспектрометрия с индуктивно свързана плазма), TOF-MS (времепролитаща маспектрометрия).

За определяне на различните степени на окисление се използват най-разнообразни методи, а именно: спектрофотометрия [7,8] (при този метод се използва фактът, че елементите с различна степен на окисление образуват комплекси с различни лиганди), електрохимични методи [9] (при тези методи се използва свойството, че само една от степените на окисление на елементите – обикновено по-ниската, се редуцира върху живачен електрод), атомноабсорбционна спектрометрия (AAS) [10], атомнофлуоресцентна спектрометрия (AFS) [11], атомноемисионна спектрометрия с възбуждане с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) [12], маспектрометрия с възбуждане с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) [13–15]. Последните четири метода се прилагат в комбинация с подходящ метод за предварително разделяне на формите (най-често хроматографски). Преглед на методите, използвани за определяне на формите на някои елементи в различни проби, е направен в [16], а въпросът за определяне на формите на някои елементи в биологични течности е дискутиран в [17].

За идентифициране на различните хидроксокомплекси на металните йони най-често се използва потенциометрия (измерване на рН), ИЧ и раманова спектроскопия, методи за определяне на разтворимостта, ултрацентрифугиране, светлинно разсейване.

За характеризирание на комплексите на металите с органични лиганди се определят стабилитетните константи на комплексите с помощта на потенциометрични методи. Наборът от стабилитетни константи позволява да се изчисли концентра-

цията на всяка форма като функция от рН, ако е известна тоталната концентрация на металния йон. В случай, че комплексите са електроактивни върху живачен електрод, се прилагат и електрохимични методи, например волтамперометрия с анодно натрупване. Тези методи са най-чувствителните методи за директно определяне на следи от различни форми ( $10^{-8}$ – $10^{-11}$  mol/l).

Анализът на органометалните съединения се извършва чрез прилагане на т. нар. „hyphenated techniques“ (български еквивалент – „комбинирани техники“), най-често комбинация от хроматографски метод с елемент-селективен детектор, напр. AAS, ICP-AES, ICP-MS.

При анализ на макромолекулни съединения и комплекси преобладават хроматографските техники. Поради сложността на обектите, анализът на този вид комплекси включва няколко етапа, като първият и най-важен е етапът на разделяне на макромолекулата на определяемия метал от други форми на метала. Този етап от своя страна също може да включва няколко подетапа.

#### IV. РАЗДЕЛЯНЕ НА ФОРМИТЕ (ФРАКЦИОНИРАНЕ)

За съжаление не винаги е възможно да се определи концентрацията на различните химични форми, които определят тоталната концентрация на елемента в пробата. Понякога формите не са достатъчно стабилни. Освен това през периода от вземане на пробата до самото измерване, както и по време на самото измерване формите могат да претърпят превръщания една в друга или други промени. В много случаи големият брой индивидуални форми (такъв е случаят с комплексите на метали с хуминови киселини и комплексите на метали в биологични течности) прави невъзможно определянето им. В такъв случай те се разделят на фракции по някои общи свойства като разтворимост, заряд, хидрофобност и т.н. и се определя сумарната концентрация на елемента във всяка фракция. Разделянето може да бъде също така по размер на частиците или на неорганични и органични съединения, като след това неорганичните съединения се разделят на индивидуални съединения. Наред с определянето на концентрациите на индивидуалните форми е желателно да се определя и тоталната концентрация на елемента, за да се провери балансът.

Директното определяне на лабилните форми може да се извърши само с метод, който няма да доведе до промени в състава на пробата. В този случай са подходящи директните спектроскопски и потенциометрични измервания.

При избора на процедура за разделяне на формите трябва да се имат предвид много фактори,

като най-важното е да се вземат мерки, за да не се допусне нарушаване на равновесието на формите, което е било налице в момента на вземане на пробата. От тази гледна точка е препоръчително разделянето на формите да се извърши веднага на мястото на вземане на пробата [18]. Така се избягват проблемите, свързани със съхранението и транспортирането на пробите. За всяка конкретна проба подходът и изборът на процедура за разделяне трябва да бъде различен. Необходима е хармонизация на методите, а също и проверка за тяхната достоверност.

Най-често използваните техники за разделяне на формите са екстракция в двете ѝ разновидности – течно-течна екстракция, и твърдофазна екстракция, и различните хроматографски техники. Екстракцията е предпочитана техника например при анализ на води и твърди проби от околната среда [19], докато хроматографските техники преобладават при разделяне на органометални съединения и макромолекулни съединения, например комплекси на метални йони с белтъчни молекули [17,20].

#### V. КИНЕТИЧНИ АСПЕКТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ФОРМИТЕ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ

При определяне на формите на елементите трябва да се държи сметка както за равновесното разпределение на различните форми, така и за кинетиката на тяхното взаимно превръщане. Както вече беше споменато, препоръчва се разделянето да се извърши веднага на мястото на пробовземане. Освен това трябва да се вземат мерки по време на самото разделяне да не се допусне превръщане на формите от едни в други. Затова е необходимо, от една страна, разделянето да се извърши максимално бързо, а от друга, да се познава кинетиката на разпределение на формите, за да се вникне в неравновесните процеси на пренос, както и на процеси, свързани с някакъв разход, каквито са химическите реакции и биологичното извличане. Разглеждането на една сложна система от тази гледна точка е предпоставка за по-правилното интерпретиране на аналитичните резултати, получени с използването на неравновесни техники. Необходимо е да се подчертае и значението на динамичната или нединамичната същност на съществуващите методи за определяне на формите на елементите и да се установи връзката между времето за изпълнение на дадена процедура и отклика на системата, изразен чрез скоростните параметри на съответните реакции на асоциация или дисоциация. За да се направи това, е полезно да се дефинират интервалите от стойности на такива параметри ка-

то термодинамични равновесни константи и интервали от скоростни константи, които могат да бъдат обхванати от известните техники. Тези интервали често се означават като „прозорци“ и са много полезни за количественото осмисляне на данните от анализа.

При определяне на формите на металите освен термодинамичните и кинетичните „прозорци“ трябва да се имат предвид и параметрите, свързани с реакциите, протичащи в обема на разтвора или пробата, и такива, протичащи на гранични повърхности. Теорията на динамиката на тези два вида процеси е развита в [21–23].

Методите, използвани при определяне на формите на елементите, се основават както на реакции, протичащи в целия обем, така и на такива, протичащи на гранични повърхности (измервания с различни електроди). При първата група методи трябва да бъде изпълнено условието за кинетични отнасяния. Това означава, че времето за извършване на определянето трябва да бъде значително по-голямо от реципрочната стойност на скоростната константа на реакцията. При неравновесните методи, свързани с измервания на граничната повърхност, анализът се усложнява и е необходимо да се държи сметка и за лабилността на формите.

## VI. ИЗВОДИ

Изяснено е значението на термините „определяне на формите на елементите“ („speciation“) и производните на този термин и „разделяне“ („fractionation“). Посочените примери за методите, използвани при определяне на формите, показват настоящото състояние на този вид анализ. При определяне на лабилни форми трябва да се познават кинетичните свойства на системата и възможностите на аналитичния метод да отговори на тези свойства.

Авторът изказва благодарност на Националния фонд „Научни изследвания“ за финансовата подкрепа (договор X-702).

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L. G. Danielsson, H. Muntau, H. P. van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1453.
2. Н. П. Димов, К. Лекова, Е. Русева, И. Хавезов, Д. Цалев, Английско-български речник. Инструментални методи в аналитичната химия, НИХФИ, София, 1996.
3. T. M. Florence, *Talanta*, 29 (1982) 345.
4. W. Lund, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 337 (1990) 557.
5. W. H. Schroeder, *Trends Anal. Chem.*, 8 (1989) 339.
6. M. Bernhard, F. E. Brinckman, P. J. Sadler, 'The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes', Springer Verlag, Berlin, 1986.
7. N. Yonehara, T. Fuji, N. Sakamoto, M. Kamada, *Anal. Chim. Acta*, 199 (1987) 129.
8. S. Matsuoka, Y. Tennechi, K. Takehara, K. Yoshimura, *Analyst*, 124 (1999) 787.
9. T. M. Florence, *Analyst*, 111 (1986) 489.
10. T. Nakahara, *Bunseki Kagaku*, 46 (1997) 513.
11. I. Ipolyi, P. Fodor, *Anal. Chim. Acta*, 413 (2000) 13.
12. N. Ulrich, *Anal. Chim. Acta*, 359 (1998) 245.
13. T. Guerin, M. Astruc, A. Batel, M. Borsier, *Talanta*, 44 (1997) 2201.
14. M. J. Tomlinson, J. Wang, J. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 957.
15. F. Vanhaecke, L. Moens, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 364 (1999) 440.
16. J. C. van Loon, R. R. Barefoot, *Analyst*, 117 (1992) 563.
17. R. Cornelis, J. de Kimpe, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 945.
18. E. Russeva, *Anal. Lab.*, 4 (1995) 143.
19. R. Morabito, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 351 (1995) 378.
20. Y. K. Chau, P. T. S. Wong, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 339 (1991) 640.
21. K. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, 6 (1963) 97.
22. H. G. de Jong, H. P. van Leeuwen, H. Holub, *J. Electroanal. Chem.*, 234 (1987) 1.
23. H. G. de Jong, H. P. van Leeuwen, *J. Electroanal. Chem.*, 234 (1987) 17.

Постъпила на 23. 05. 2001 г.  
Рецензирана на 25. 06. 2001 г.

## IUPAC RECOMMENDATIONS FOR TERMS RELATED TO CHEMICAL SPECIATION AND FRACTIONATION OF ELEMENTS

E. RUSSEVA

*Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria*  
Fax: (+359 2) 705024, e-mail: elruss@svr.igic.bas.bg

## ABSTRACT

The present paper summarizes definitions of terms: chemical species, speciation analysis, speciation and fractionation. A categorisation of chemical species is made according to isotopic composition of the element, its oxidation and electronic states and its complex and molecular structure. The methods used for analysis of different chemical species are briefly discussed. Attention is paid to fractionation and some methodological requirements and approaches. Some dynamic aspects of speciation analysis are concerned as well. The discussed items are in accordance with the guidelines for the subject reported as IUPAC recommendations in Ref. 1.

**Keywords:** chemical species, speciation analysis, fractionation, terminology.