

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Смик Наталія Іванівна

УДК 543.31:543.41.062:546.47:546.48:546.56:546.57:546.73

**ІММОБІЛІЗОВАНІ НА КРЕМНЕЗЕМІ 1-(2-ТІАЗОЛІАЗО)-2-НАФТОЛ ТА
ДИТИЗОН ЯК ТВЕРДОФАЗНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ТА
ВІЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

02.00.02 - Аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 2000 рік

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: кандидат хімічних наук,
Запорожець Ольга Антонівна,
Кафедра аналітичної хімії Київського
національного університету
імені Тараса Шевченка, доцент

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
Самчук Анатолій Іванович,
старший науковий співробітник
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
НАН України, завідувач відділом аналітичної хімії
та геохімії важких металів

кандидат хімічних наук,
Богословська Тетяна Олександрівна,
Науково-дослідний інститут колоїдної хімії і
хімії води імені А.В.Думанського
НАН України,
старший науковий співробітник

Провідна установа: Фізико-хімічний інститут імені О.В.Богатського
НАН України (м. Одеса)

Захист відбудеться "___" _____ 2000 р. о ___ год. На засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 при Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, м. Київ-33, вул.Володимирська, 60, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (вул. Володимирська, 56).

Автореферат розісланий "___" _____ 2000 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Олексенко Л.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнім часом все більшого значення в аналітичній практиці набувають гібридні, зокрема сорбційно-спектроскопічні, методи визначення іонів металів з використанням модифікованих сорбентів. Серед твердих матриць, модифікованих аналітичними реагентами (R), найбільший інтерес викликають високодисперсні кремнеземи (КЗ), що обумовлене їх специфічними властивостями: висока швидкість встановлення рівноваги (у випадку широкопористих носіїв), термічна та хімічна стійкість, вибірковість вилучення іонів металів завдяки наявності комплексоутворюючих груп. Застосування таких сорбентів дозволяє поєднувати операції концентрування і розділення визначуваних речовин з наступним їх детектуванням безпосередньо у фазі сорбенту як високочутливими спектроскопічними, так і візуально-тестовими методами. Це дає змогу знизити межу визначення іонів металів в природних об'єктах, підвищити експресність та екобезпечність аналізу. Такі твердофазні реагенти (ТР) незамінні при проведенні екоаналізу, оскільки вони практично не впливають на стан хімічної рівноваги в досліджуваній природній системі. Основними способами модифікації кремнеземної матриці є ковалентне прищеплення, імпрегнування та адсорбція органічних реагентів. Синтетичний спосіб модифікації КЗ досить складний та трудомісткий. Сорбенти, отримані шляхом імпрегнування аналітичних реагентів, не забезпечують достатньої відтворюваності результатів в динамічних умовах внаслідок часткового вимивання R з поверхні. Найбільш простим і одночасно ефективним є адсорбційне закріплення. Імобілізація R різних класів на поверхні силікагелів у такий спосіб дозволяє отримати широкий спектр нових ТР, що відрізняються покращеними хіміко-аналітичними властивостями, високою хімічною та механічною стійкістю, легко регенеруються. Такі сорбенти в найбільшій мірі відповідають також вимогам, що висуваються до методів екоаналітичного контролю довкілля.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно з тематичними планами НДР Міносвіти України № 178 (№ держреєстрації 0193U044496) та Міністерства України у справах науки і технології № 97525 (договір № Ф4\1653-97 від 24.10.97, шифр 3.4\128).

Мета і задачі дослідження - дослідження сорбції високодисперсними КЗ N₂O - та S₂N-вмісних органічних реагентів 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу (ТАН), дитизону (H₂Dz) та його комплексу з Цинком і створення на їх основі твердофазних аналітичних реагентів для спектроскопічного та візуально-тестового визначення іонів важких металів в природних водах та біологічних рідинах.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити сорбцію високодисперсними кремнеземами ТАН, H₂Dz та Zn(HDz)₂ з розчинників різної природи;
- вивчити природу закріплення реагентів та їх комплексів на поверхні силікагелів;
- дослідити сорбцію модифікованими сорбентами іонів важких металів залежно від їх концентрації, кислотності та об'єму розчину, маси сорбенту та встановити оптимальні умови застосування отриманих твердофазних реагентів в аналізі;
- дослідити хімізм взаємодії іонів металів з іммобілізованими реагентами;

- розробити методики сорбційно- спектроскопічного та візуально-тестового визначення мікрокількостей Cu(II), Co(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II) та Ag(I);
- провести апробацію методик на реальних природних об'єктах.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримані хелатоутворюючі сорбенти на основі широкопористого кремнезему з адсорбційно закріпленими ТАН, H₂Dz. Завдяки адсорбційному закріпленню Zn(HDz)₂ на поверхні КЗ вдалося отримати новий вибірковий та високочутливий сорбент для визначення Hg(II). Методами ІЧ-, УФ- та видимої спектроскопії досліджено хімізм закріплення цих реагентів на поверхні кремнезему. Доведено утворення на поверхні модифікованих ТАН та H₂Dz сорбентів комплексів металів найпростішого складу - 1:1, а на поверхні КЗ, модифікованого Zn(HDz)₂ - комплексу із співвідношенням Hg(II):H₂Dz = 1:2.

Практичне значення одержаних результатів. Доведена доцільність використання силікагелів з адсорбційно закріпленими ТАН, H₂Dz та Zn(HDz)₂ для вилучення і прямого спектроскопічного та візуально-тестового детектування Cu(II), Zn(II), Co(II), Ag(I), Pb(II) та Hg(II) в природних та питних водах (на рівні і нижче ГДК) та біологічних рідинах.

На основі проведених досліджень розроблені:

- нові експресні сорбційно-спектроскопічні (за вимірюванням коефіцієнтів дифузного відбиття сорбентів) та візуально-тестові методики визначення Cu(II), Zn(II) та Co(II) з використанням іммобілізованого ТАН; іонів Ag(I), Pb(II) та Hg(II) з використанням іммобілізованого H₂Dz; іонів Hg(II) з використанням іммобілізованого іодиду дидециламіно-β-тридецил амонію (ДДАТД) та високочутлива і вибіркова методика його визначення на основі іммобілізованого Zn(HDz)₂;
- кольорові шкали для візуально-тестового визначення іонів Ag(I) в мінеральних водах, Pb(II) в молочній сироватці, Hg(II) в річковій, питній та стічній водах; Cu(II) та Zn(II) в питній та річковій воді; Co(II) та Zn(II) в кровозамінних препаратах;
- сорбційно-спектрофотометричні та екстракційно-хемілюмінесцентні методики визначення загальної концентрації меркурію(II) та його іонів, що не зв'язані з розчиненими органічними речовинами природної води.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі досліджень здійснювалась науковим керівником за участю дисертанта. Аналіз даних літератури і експериментальні дослідження проводилися автором самостійно. Обговорення та тлумачення результатів досліджень відбувалося за активною участю дисертанта. Постановка задачі, аналіз експериментальних даних та формулювання висновків проводились також за участю проф. В. В. Сухана.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Київ, 1995), Міжнародній конференції з аналітичної хімії (Москва, 1997), Симпозиумі з адсорбції та хроматографії (Львів, 1997), 28-му міжнародному симпозиумі з аналітичної хімії (Женева, 1998), XVIму Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (Санкт-Петербург, 1998), Всеукраїнській конференції з аналіт. хімії (Ужгород, 1998), III Всеросійській конференції з міжнародною участю "Екоаналітика - 98" (Краснодар 1998), IX щорічній конференції SETAG-Europe (Лейпціг, 1999), симпозиумі "Новітні наукоємкі функціональні матеріали" в рамках I-ї Всеукраїнської конференції "Сучасні проблеми неорганічної хімії" (Київ, 1999), міжнародній конференції "Чистота довкілля у нашому місті" (Львів, 1999),

щорічних конференціях викладачів та співробітників хімічного факультету Київського університету імені Тараса Шевченка (1997 та 1998).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 робіт, серед яких 6 статей та 8 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 156 сторінках машинописного тексту, включає 17 таблиць, 57 рисунків; складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків та 3 додатків. Список цитованої літератури включає 205 джерел.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано вибір теми і визначена мета дисертаційної роботи, викладено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** наведені дані літератури про форми знаходження іонів важких металів в природних водах. Показано, що перспективними у вирішенні цієї проблеми є гібридні методи аналізу, що ґрунтуються на використанні сорбентів, модифікованих специфічними аналітичними реагентами.

Систематизовані дані стосовно сорбційно-спектрофотометричних та візуально-тестових методів визначення у водах високотоксичних Hg(II) та Pb(II), біоактивних елементів Cu(II), Zn(II) та Co(II), а також Ag(I). Зазначено, що найбільш чутливими фотометричними реагентами на іони важких металів є гетероциклічні азобарвники, зокрема ТАН, H₂Dz та їх похідні. Але їх застосування в екоаналізі обмежене низькою вибірковістю.

На основі критичного аналізу даних літератури визначено основні задачі та етапи виконання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір об'єктів та методів експериментальних досліджень. Як модифікатори були обрані N,S-вмісні органічні азобарвники ТАН та H₂Dz, які мають високу чутливість по відношенню до іонів важких металів та здатні утворювати з ними поганорозчинні у воді забарвлені комплекси різної стехіометрії, а кольорові реакції за їх участю контрастні і швидко розвиваються при кімнатній температурі. Хіміко-аналітичні властивості реагентів в гомогенних та екстракційних системах добре досліджені.

В представленій роботі як матриці досліджувалися КЗ силікагель L 40/100 (СГ), Silpearl UV 254 (СП) та Silics A-300. Для іммобілізації реагентів на їх поверхні був обраний спосіб адсорбційного закріплення, як найбільш простий і, водночас, ефективний.

Дослідження структури поверхні та властивостей модифікованих сорбентів, хімізму взаємодії іммобілізованих реагентів з іонами металів здійснювалося спектроскопічними методами: ІЧ-, видимої, дифузного відбиття (СДВ), полум'яної атомної адсорбції (ПААС).

Дослідження сорбції реагентів проводили в статичному, а іонів металів - в статичному і динамічному режимах.

Третій розділ. Дослідження сорбції ТАН з полярних, неполярних розчинників та їх сумішей показало, що реагент найбільш ефективно сорбується з гексанових розчинів, де його розчинність найгірша. Рівновага встановлюється за 5 хв. Дослідження сорбції ТАН з гексанового розчину поруватими КЗ: СГ ($d_{\text{пор}}=5-10$ нм), СП ($d_{\text{пор}}\approx 16$ нм) та непоруватим Silics показало, що найбільша ємність спостерігається для СП. На рис. 1 (крива 1) наведено ізотеру сорбції ТАН з гексанового розчину. Видно, що вона складається з двох ділянок. Перша - вертикальна - показує, що з розведених розчинів ($C\leq 5.3\cdot 10^{-6}$ моль/дм³) реагент

сорбується практично повністю, що вказує на сильну взаємодію між адсорбатом та поверхнею СП. Величина хемосорбції становить $2 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Співставлення площі ділянки поверхні, яка припадає на одну молекулу при такому ступені заповнення ($5 \cdot 10^5$ nm^2) з площею молекули ТАН ($0.4 \cdot 10^5$ nm^2) свідчить про те, що навіть у разі компланарного розташування молекули модифікатора заповнюють <10% поверхні СП. Порівняння діаметру пор частково гідратованих СГ та СП з розміром молекули ТАН ($d \approx 7$ нм), а також відсутність вертикальної ділянки у випадку СГ та Silics дозволяє припустити, що початкова форма ізотерми обумовлена сорбцією модифікатора в оптимальні за розміром пори сорбенту. Друга ділянка ізотерми ($C > 5.3$ мкмоль/дм³) може бути віднесена до S-типу. Аналіз експериментальних та літературних даних дозволяє припустити, що в цих умовах сорбція відбувається за механізмом міжмолекулярної взаємодії. Співставлення спектрів дифузного відбиття СП з різними ємностями за ТАН (рис.2) та спектрів поглинання молекулярної та аніонної форм R підтверджує такі припущення. Видно, що в спектрах сорбентів з ємністю, що відповідає хемосорбції (≤ 1.0 мкмоль/г) спостерігається батохромний зсув максимуму поглинання відносно спектру молекулярної форми реагенту в розчині ($\lambda = 460$ нм) та поява довгохвильового максимуму ($\lambda = 580$ нм), що відповідає дисоційованій формі R⁻. Цей ефект обумовлений поляризуючою дією поверхні, аналогічній дії полярних протоактивних розчинників. З підвищенням вмісту ТАН, поляризуюча дія поверхні зменшується і спектр набуває вигляду, подібного до спектру поглинання полімерних форм ТАН в неполярному розчиннику (рис.2, крива 7).

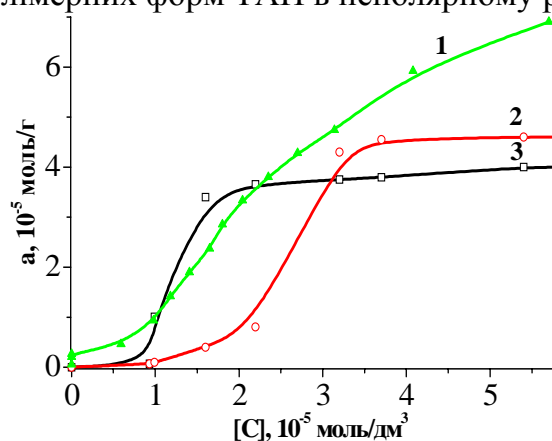


Рис.1. Ізотерми сорбції ТАН на СП (1), H₂Dz на СП (2) та СГ (3) з гексанових розчинів. V=10 см³, m=0.01 г, T=295.0±0.5К.

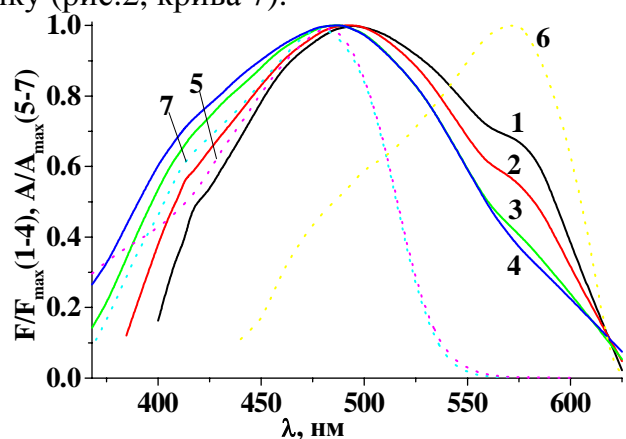


Рис. 2. Нормовані спектри дифузного відбиття ТАН-СП (1-4), поглинання гексанових (5,7) та водно-ацетонового (1:3) з рН 10.1 (6) розчинів ТАН. а, мкмоль/г: 0.5(1), 1.0(2), 25.0(3), 50.0(4); С, 10^{-5} моль/дм³: 3.9 (5), 6.3 (6), 56.0 (7).

Для з'ясування ролі ОН-груп поверхні в закріпленні ТАН застосували метод ІЧ-спектроскопії. На рис. 3 наведені ІЧ-спектри Silics, з різним вмістом ТАН на поверхні. Видно, що із зростанням вмісту реагенту зменшується інтенсивність смуги поглинання основного тону валентних коливань вільних ОН-груп (3749 cm^{-1}) та збільшується інтенсивність широкої смуги при $\nu = 3200-3600$ cm^{-1} , що відповідає поглинанню ОН-груп, зв'язаних водневим зв'язком. Методом молекулярного моделювання з використанням комплексу програм HyperChem (версія 5) була побудована модель молекули ТАН та проведено розрахунки розподілу електронної густини. На основі чого запропонована

вірогідна схема закріплення ТАН на поверхні СП, яка включає утворення Н-зв'язків між донорними атомами реагенту та ОН-групами поверхні.

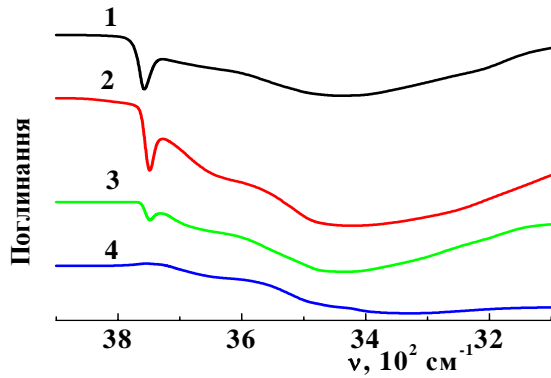


Рис.3. ІЧ-спектри Silics (1), ТАН-Silics з вмістом ТАН на поверхні, мкмоль/г: 1(2), 5(3), 70(4).

Встановлено, що на поверхні модифікованого сорбенту залежно від рН розчину ТАН може існувати як в протоніваній (рН<1.5), так і в молекулярній (рН 2-8) формі. Дослідження десорбції ТАН з поверхні модифікованого СП (ТАН-СП) показало, що твердофазний реагент (ТР) з ємністю за ТАН $a \geq 2.5$ мкмоль/г може бути застосований для концентрування іонів металів з водних розчинів об'ємом ≤ 100 см³, $m \geq 0.02$ г, часі контакту фаз (τ) ≤ 60 хв в інтервалі рН 2-8. За цих умов ступінь десорбції не перевищує 2%. Основні характеристики отриманого сорбенту наведені в табл.1.

Таблиця1.

Характеристика модифікованих силікагелів

Сорбент	a , мкмоль/г	Стійкий в інтервалі рН	Визначувані іони металів	Стехіометрія комплексів на поверхні, М:R
ТАН-СП	2.5;25	3.5-7.0	Cu, Zn, Co	1:1
H ₂ Dz -СП	46	0.5-9.0	Ag	1:1
H ₂ Dz -СГ	40	0.5-9.0	Hg, Pb	1:1
Zn(HDz) ₂ -СП	8.0	0-3.5	Hg	1:2

ТАН, як відомо, утворює в розчинах забарвлені комплекси різного складу з іонами багатьох металів, зокрема з Co(II), Cu(II), Zn(II), Co(III), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Ni(II), Hg(II), Tl(III), Ag(I). Дослідження сорбції цих іонів показало, що комплексоутворення з іммобілізованим реагентом спостерігається лише для перших трьох. Це узгоджується з даними літератури про те, що найкраще сорбуються іони металів, які здатні утворювати в розчині комплекси складу 1:1 з $\lg \beta \geq 10$.

З метою встановлення оптимальних умов була вивчена сорбція Co(II), Cu(II) та Zn(II) залежно від кислотності середовища (рис.4), часу контакту фаз, об'єму розчину, маси та ємності сорбенту. Основні результати наведено в табл.2.

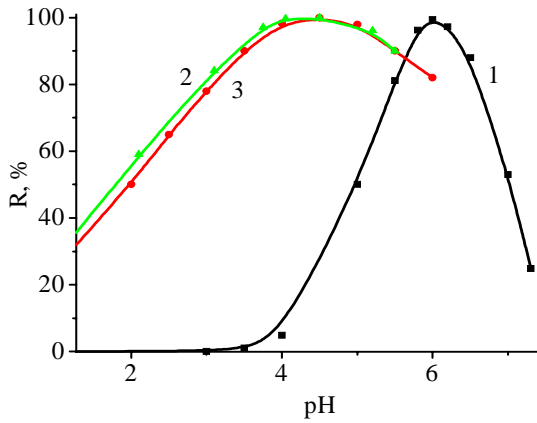


Рис. 4. Залежність ступеня сорбції Zn(II) (1), Co(II) (2) та Cu(II) (3) на ТАН-СП від рН середовища. $V=10 \text{ см}^3$, $m=0.01 \text{ г}$, $\tau=15$ (1) та 30 (2) хв, $a=25$ (1,2) та 2.5 (3) мкмоль/г.

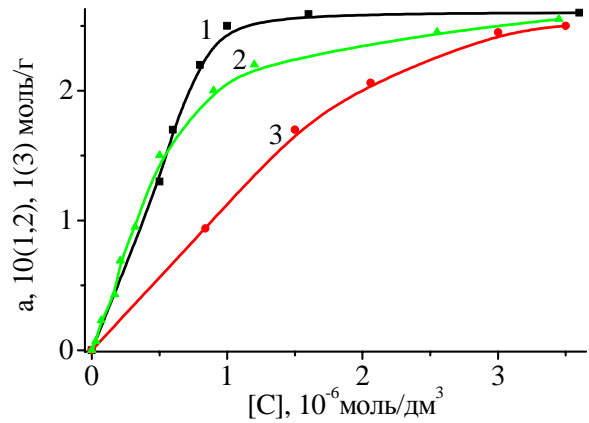


Рис.5. Ізотерми сорбції Zn(II) (1), Co(II) (2) та Cu(II)(3) на ТАН-СГ. $m=0.01 \text{ г}$, $V=5 \text{ см}^3$, $a=25$ (1,2) та 2.5(3) мкмоль/г.

Таблиця 2.

Хіміко-аналітичні характеристики розроблених сорбційно-спектрофотометричних (СДВ) та візуально-тестових (ВТ) методик визначення металів.

Іон	Сорбент	рН	λ_{max} , нм	τ встан. рівно- ваги, хв	Коеф. концент- рування см ³ /г	Параметри градуювального графіку		ГрВ з використанням методу	
						a	b	СДВ, мкг/дм ³	ВТ, мкг/пробі (V проби, см ³)
Zn	ТАН-СП	5.5-6.8	570	10	300	0.07	0.01	15	0.65 (30)
Co	ТАН-СП	3.2-4.6	670	15	600	0.1	0.03	2.5	0.5 (60)
Cu	ТАН-СП	3.3-4.6	565	15	1000	0.03	0.004	10	0.65 (100)
Hg	H ₂ Dz-СГ	4.4-5.1	520	5	2500	-	-	-	2.5 (50)
	Zn(HDz) ₂ - СП	0.0-0.5	490	10	2500	-	-	-	0.25 (50)
	ДДАТД- СП	4.5-6.0	290	30	2000	0.11	0.053	20	-
Ag	H ₂ Dz-СГ	1.0-2.0	495	10	500	0.8	0	2.5	2.5 (50)
Pb	H ₂ Dz-СГ	7.0-9.0		30	2500	-	-	-	2.5 (10)

В оптимальних умовах досягається практично кількісне вилучення іонів металів ($R>95\%$). Ізотерми сорбції досліджених іонів ТАН-СП мають L-форму (рис. 5), що свідчить про їх міцне закріплення на поверхні модифікованого сорбенту. Для запобігання утворення важкорозчинних гідроксокомплексів сорбцію Cu(II) проводили в присутності СГ. Максимальна ємність сорбенту за іонами металів виявилася практично рівною його ємності за ТАН (a , мкмоль/г: 2.5 - Cu(II), 25 - Co(II) та Zn(II)). Результати обробки залежностей сорбції іонів металів від їх концентрації методом зсуву рівноваги та подібність спектрів дифузного відбиття координаційних сполук на поверхні і поглинання комплексів складу 1:1 в розчині (рис.6) підтвердили припущення про утворення на поверхні комплексів найпростішого складу.

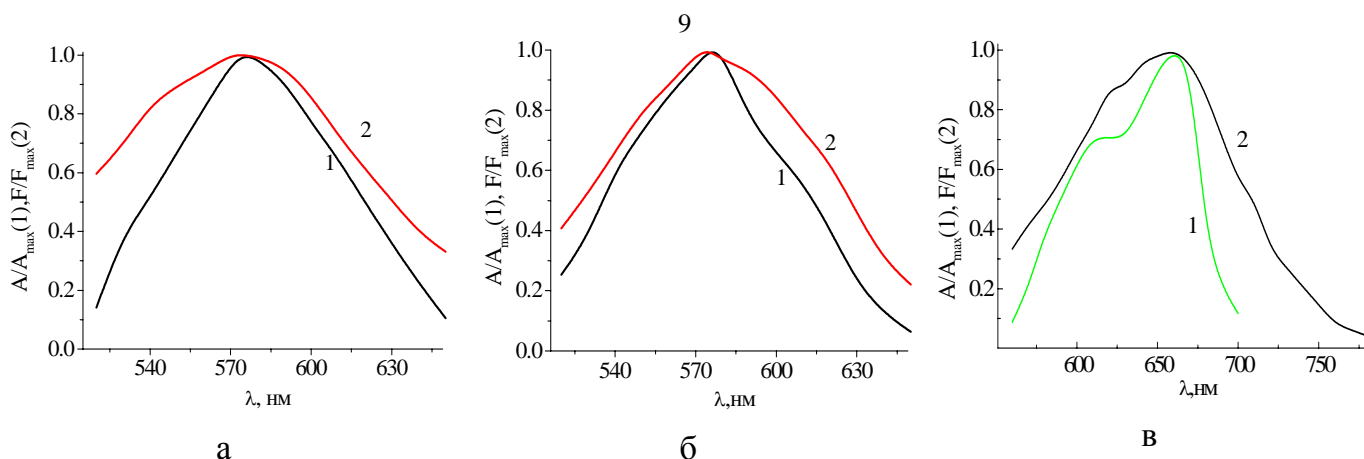


Рис.6. Нормовані спектри поглинання водно-ацетонових (1:3) розчинів комплексів з ТАН складу 1:1 (1) та дифузного відбиття ТАН-СГ з адсорбованими іонами (2). а-Сu, б - Zn та в - Со.

Отже взаємодію Cu(II), Co(II) та Zn(II) (M^{2+}) з ТАН-СП (\overline{HR}) можна зобразити



Шляхом математичної та графічної обробки ізотерм сорбції за рівняннями I-IV, відповідно, були розраховані умовні константи стійкості комплексів Cu, Co та Zn з іммобілізованим ТАН. Результати наведено в табл. 3.

$$M^{2+} \quad \beta_1 = \frac{a_i \cdot [H^+] \cdot f_1 \cdot \Phi}{C_i \cdot f_2 \cdot (a_{\max} - a_i) \cdot K_a} \quad (I)$$

$$\frac{1}{a_i} = \frac{[H^+] \cdot f_1 \cdot \Phi}{K_a \cdot \beta_1 \cdot f_2 \cdot a_{\max}} \cdot \frac{1}{C_i} + \frac{1}{a_{\max}} \quad (III)$$

$$ML^+ \quad \beta_{11} = \frac{a_i \cdot [H^+] \cdot \Phi}{C_i \cdot f_1 \cdot [L^-] \cdot (a_{\max} - a_i) \cdot K_a} \quad (II)$$

$$\frac{1}{a_i} = \frac{[H^+] \cdot \Phi}{K_a \cdot \beta_{11} \cdot f_1 \cdot [L^-] \cdot a_{\max}} \cdot \frac{1}{C_i} + \frac{1}{a_{\max}} \quad (IV)$$

Φ - функція Фронеуса

Таблиця 3.

Умовні константи стійкості комплексів Cu(II), Co(II) та Zn(II) з іммобілізованим ТАН та Ag(I) та Hg(II) з іммобілізованим H_2Dz , що визначені математичним (I) та графічним (II) методами ($n=15, P=0.95$)

метал	n	$\lg \beta_n$		
		I	II	в розчині
CuCl ⁺	11	12.3±0.1	11.8±0.5	10.9
Cu ²⁺	1	12.1±0.1	11.3±0.4	
Zn ²⁺	1	9.5±0.1	9.6±0.3	9.9
Co ²⁺	1	11.3±0.1	11.8±0.5	9.5
Ag(I)	1	8.2±0.1	9.4±0.4	6.98±0.15
Hg(II)	2	22.1±0.1	22.1±0.2	20.7±1.3

З таблиці 3 видно, що ряд стійкості Cu > Zn > Co для ТАН при переході від гомогенної до гетерогенної реакції змінюється і набуває вигляду Cu > Co > Zn. Це вказує на певну відмінність реакцій комплексоутворення в гомогенному розчині і на поверхні розділу "іммобілізований реагент - розчин солі металу".

Результати, отримані обома методами (табл.3), досить добре узгоджуються, що

свідчить про придатність застосованої моделі для характеристики процесів комплексоутворення за участю іммобілізованих реагентів.

На основі проведених досліджень були розроблені сорбційно-спектрофотометричні методики (СДВ) для визначення Cu(II), Co(II) та Zn(II) і запропоновані кольорові шкали для їх візуального детектування (ВТ). Метрологічні та хіміко-аналітичні характеристики методик та параметри градувальних графіків $\Delta F = a \cdot C (\text{мкг/проба}) + b$ при об'ємі проби 10 см^3 наведено в табл. 2. Видно, що розроблені методики дозволяють проводити визначення Cu(II), Co(II) та Zn(II) на рівні і нижче ГДК (ГДК мг/дм^3 , 1.0 Cu(II), 0.1 Co(II) та 1.0 Zn(II)) у природних водах.

В **четвертому розділі** досліджено сорбцію H_2Dz з хлороформу, толуолу, етанолу, гексану і їх сумішей та вивчено хіміко-аналітичні властивості нового ТР.

Встановлено, що, як і у випадку ТАН, гексан є найкращим розчинником для іммобілізації H_2Dz . З рис.1 (криві 2,3) видно, що максимальна сорбційна ємність H_2Dz на СГ та СП становить відповідно 40 та 46 мкмоль/г . Ізотерми сорбції дитизону, на відміну від ТАН, мають явно виражену S-форму. Відомо, що такий тип ізотерми може бути результатом дії принаймні однієї з причин: конкуренції з боку розчинника, некомпланарним розміщенням молекул сорбата на поверхні сорбенту, або їх сорбцією у вигляді великих агрегатів.

З рис. 7 видно, що поверхня КЗ справляє на молекули дитизону дію, аналогічну дії протоактивного розчинника. Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що закріплення H_2Dz , як і ТАН, супроводжується утворенням водневих зв'язків між донорними атомами S та (або) N молекули реагенту та ОН-групами поверхні. Методом комп'ютерного моделювання із застосуванням програми HyperChem підтверджено, що гіпсохромний зсув в спектрі відбиття реагенту є наслідком саме такої взаємодії.

Дослідження залежності десорбції реагента з поверхні модифікованих силікагелів показало, що в інтервалі рН 0-9 твердофазний реагент достатньо стійкий (за 60 хв при об'ємі водної фази $< 200 \text{ см}^3$ десорбується $\leq 5\%$ реагенту) і може бути застосований в аналітичній практиці. Основні хіміко-аналітичні характеристики отриманого H_2Dz -модифікованого сорбенту наведені в табл.1.

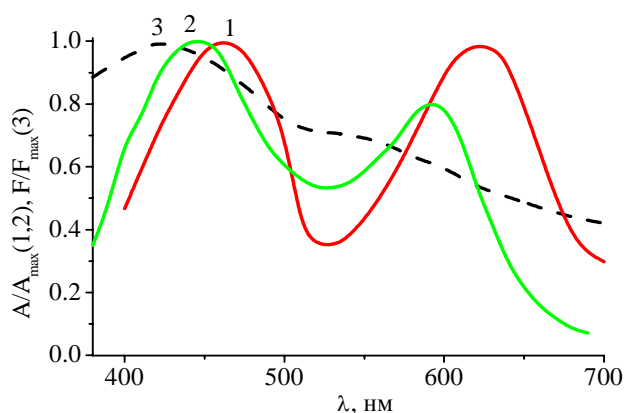


Рис.7 Нормовані спектри поглинання гексанового (1), водно-етанольного (2) розчинів H_2Dz та дифузного відбиття H_2Dz -СГ(3)

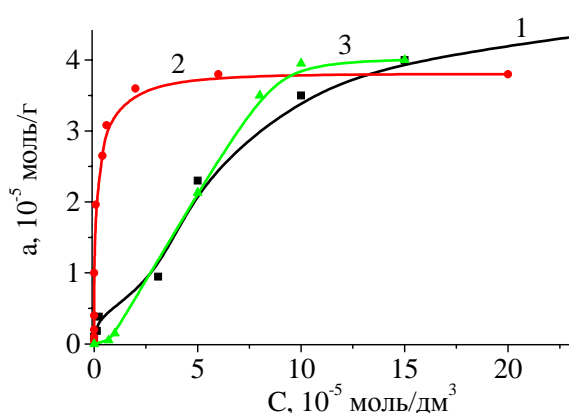


Рис.8. Ізотерми сорбції Ag (I) на H_2Dz -СП(1), Hg (II) на H_2Dz -СГ(2) та залежність сорбції Pb (II) на H_2Dz -СГ(3) від вихідної концентрації. а, мкмоль/г : 46 (1), 40 (2,3); $V = 10 \text{ см}^3$, $m = 0.02 \text{ г}$, $T = 293.0 \pm 0.5$.

Дослідження сорбції елементів підгрупи дитизону H_2Dz -СГ та H_2Dz -СП показало,

що тільки іони Ag(I), Hg(II) та Pb(II) взаємодіють з іммобілізованим реагентом в оптимальних умовах утворення їх комплексів в розчинах. Ізотерми сорбції Ag(I) та Hg(II) мають Н-форму (рис.8). Насичення в усіх випадках досягається при ємності сорбенту за іонами металів практично рівній його ємності за H₂Dz. Це може свідчити про утворення на поверхні комплексів найпростішого складу. Подібність спектрів дифузного відбиття сорбентів з адсорбованими Ag(I) та Hg(II) до спектрів поглинання хлороформних розчинів AgHDz та HgDz (рис.9 а, б) підтверджує це припущення. Відомо, що Pb утворює в розчині лише комплекс із співвідношенням компонентів 1:2. З рис.9в видно, що спектр поверхневого комплексу відрізняється від спектру Pb(HDz)₂ в розчині. Ці дані, а також S-подібна форма ізотерми та збільшення часу встановлення сорбційної рівноваги, свідчать про більш складний механізм сорбції Pb, який детально не вивчався.

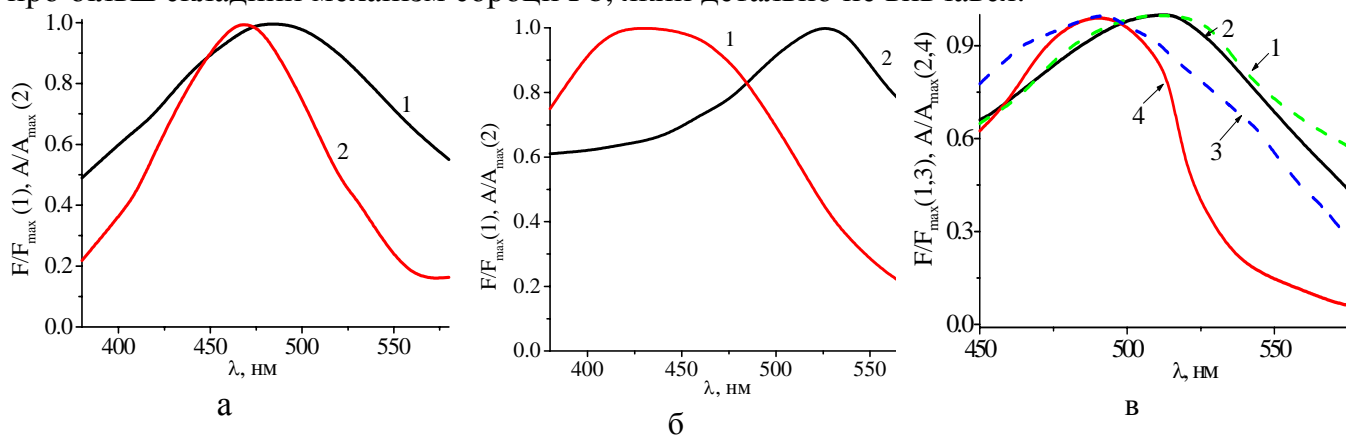
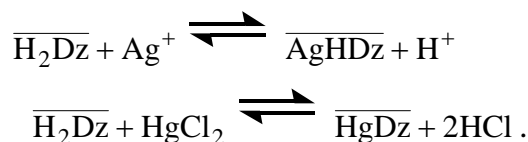


Рис.9. Нормовані спектри дифузного відбиття іммобілізованого H₂Dz з адсорбованими іонами (1) і поглинання хлороформних розчинів комплексів цих металів з H₂Dz складу 1:1 (2). а - Ag(I), б - Pb(II)

Нормовані спектри дифузного відбиття іммобілізованого H₂Dz (1) та Zn(HDz)₂(3) з адсорбованим Hg і поглинання хлороформних розчинів HgDz (2) Hg(HDz)₂ (4)

В результаті досліджень були запропоновані схеми взаємодії Ag(I) та Hg(II) з іммобілізованим дитизоном ($\overline{\text{H}_2\text{Dz}}$):



Отримані нами результати узгоджуються з даними, опублікованими останнім часом про те, що іони М найбільш ефективно сорбуються модифікованими сорбентами у випадку утворення на поверхні комплексів найпростішого складу. Висококординовані комплекси з адсорбційно закріпленими азореагентами практично не утворюються внаслідок стеричних ускладнень (відстань між молекулами та орієнтація функціональних груп). Іммобілізація на поверхні КЗ не дуже стійкого хелату Zn(HDz)₂ дозволяє зняти цю перешкоду. Ізотерму його сорбції (рис.10), на відміну від ізотерми сорбції H₂Dz (рис.1), можна віднести до Н-типу, що свідчить про більш міцне закріплення реагенту на поверхні КЗ. Рівновага сорбції досягається за 5 хв. Спектроскопічними методами показано, що в кислих розчинах (рН<3.5) дитизонат Zn(II) на поверхні руйнується, іони Zn(II) переходять в розчин, а молекули дитизону залишаються на поверхні. Модифікований у такий спосіб кремнезем може бути застосований для вилучення та визначення іонів металів, що утворюють комплекси аналогічного складу при рН<3.5, а саме Hg(II), Ag (I), Cu (II), Bi (III) та Pt-метали. Основні хіміко-аналітичні характеристики отриманого сорбенту наведені в табл.1.

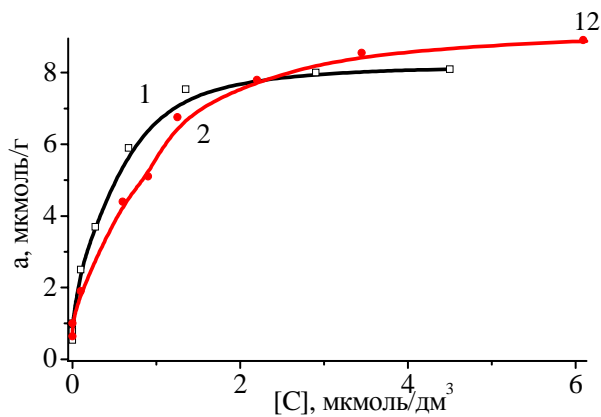
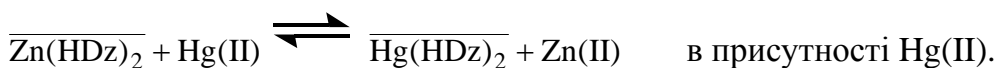
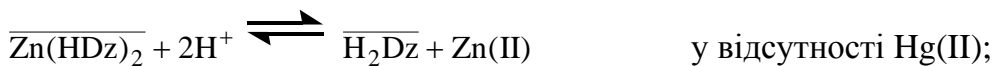


Рис.10. Ізотерми сорбції $Zn(HDz)_2$ на СП (1) та $Hg(II)$ $Zn(HDz)_2$ -СП (2). $a=8$ мкмоль/г, $m=0.01$ г, $V=10$ см³, $T=293.0\pm 0.5$ К.

З метою розробки вибіркової методики визначення $Hg(II)$ у воді була досліджена його сорбція в умовах, коли H_2Dz реагує лише з $Hg(II)$, $Ag(I)$ та Pt-металами, а саме $pH=0$ (0.5 моль/дм³ H_2SO_4). Показано, що в цих умовах повне вилучення Меркурію ($R>95\%$) досягається за 10 хв. Максимальна сорбція досягається при співвідношенні $Hg(II)$ та HDz^- іонів на поверхні 1:2 (рис.10). Утворення комплексу $Hg(HDz)_2$ підтверджується також співпаданням спектрів його поглинання в розчині і на поверхні (рис. 9 в). Отже перетворення на поверхні сорбенту можна зобразити схемами:



Методами графічної та математичної обробки ізоTERM сорбції за рівняннями наведеними нижче, були розраховані умовні константи стійкості комплексів M з іммобілізованим H_2Dz (табл.3).

$$Ag^+ \quad \beta_1 = \frac{a_i \cdot [H^+] \cdot \Phi}{C_i \cdot (a_{max} - a_i) \cdot K_a} \quad \frac{1}{a_i} = \frac{[H^+] \cdot \Phi}{K_a \cdot \beta_1 \cdot a_{max}} \cdot \frac{1}{C_i} + \frac{1}{a_{max}}$$

$$Hg^{2+} \quad \beta_2 = \frac{a_i \cdot [H^+]^2 \cdot f_1^2 \cdot \Phi}{C_i \cdot f_2 \cdot (a_{max} - 2 \cdot a_i)^2 \cdot K_a^2}$$

З табл.3 видно, що комплексоутворюючі властивості H_2Dz при адсорбційному закріпленні його на КЗ зберігаються.

Отримані умовні константи представляють не тільки теоретичний, але й практичний інтерес, оскільки дають змогу обґрунтувати оптимальні умови концентрування та визначення іонів M (зокрема pH розчину), передбачити заважаючий вплив сторонніх іонів, а також підібрати маскуючі речовини та розрахувати їх оптимальні концентрації. Величини, обчислені з використанням розрахованих констант стійкості, добре узгоджуються з експериментальними даними.

На основі одержаних результатів були розроблені методики сорбційно-спектрофотометричного визначення $Ag(I)$ та $Hg(II)$ за вимірюванням коефіцієнтів дифузного відбиття та кольорові шкали для напівкількісного детектування $Ag(I)$, $Hg(II)$ та $Pb(II)$. Метрологічні характеристики методик наведені в табл.2. Співставлення розроблених методик визначення $Hg(II)$ показує, що застосування $Zn(HDz)_2$ -СП у порівнянні з H_2Dz -СГ дозволяє збільшити чутливість в 20 разів, а також вибірковість по відношенню до $Fe(III)$ та $Cu(II)$.

У **п'ятому розділі** розглянуто можливість застосування розроблених сорбентів для

концентрування іонів металів та наведені гібридні методики і візуальні тести для визначення Cu, Co, Zn, Ag, Hg та Pb в реальних об'єктах.

Сорбент ТАН-СП був застосований для визначення мікрокількостей Cu(II), Co(II) та Zn(II) в воді та біологічних рідинах.

Визначення не зв'язаного в комплекси з розчиненими органічними речовинами (РОР) Cu(II) та його загального вмісту у природних і питних водах проводили без попередньої пробопідготовки та після ультразвукової мінералізації проби відповідно. Іони Co(II) та Zn(II) не заважають визначенню Cu(II), вплив Fe(III) (≤ 10 мг/дм³) усували введенням 0.01 моль/дм³ NaF. Хіміко-аналітичні характеристики розроблених СДВ та ВТ методик наведені в табл.2. Видно, що чутливість ВТ методики дозволяє застосовувати її для визначення ≥ 0.05 ГДК Cu(II) у воді.

Визначення загального вмісту Цинку в питній та природній водах проводили без попередньої мінералізації, враховуючи невелику стійкість його комплексів з РОР. Встановлено, що в оптимальних умовах сорбції Co (II) (≤ 0.5 мкг/дм³) не заважає визначенню Zn(II), а вплив Cu(II) (≤ 1 мг/дм³) та Fe(III) (≤ 10 мг/дм³) усували додаванням 0.01 моль/дм³ Na₂S₂O₃ та NaF відповідно. Чутливість розробленої СДВ методики (табл.2) дає можливість надійно визначати ≥ 0.15 ГДК Zn(II) в природній воді.

Сорбент ТАН-СП був застосований також для визначення Zn(II) в кровозамінних препаратах та біологічних рідинах. Визначення проводили після осадження білків трихлороцтовою кислотою. Чутливість та відтворюваність результатів ВТ визначення дозволяє застосовувати розроблену методику для експресного скрінінгу біологічних рідин на вміст Цинку (норма 0.8-12 мг/дм³).

Для СДВ та ВТ визначення Co(II), сорбенти, після відділення від розчину, обробляли 3 краплями 1.0 моль/дм³ H₂O₂ та висушували. 100-Кратні надлишки Fe(III), Zn(II) та Cu(II) не заважають СДВ визначенню Кобальта (≥ 1 мкг/дм³) (рис.6). Визначення загального вмісту Кобальту у водах проводили без попередньої мінералізації проби. Чутливість СДВ методики дає можливість визначати ≥ 0.025 ГДК Co(II) у водах.

Розроблений сорбент був застосований також для визначення вмісту Co(II) в кровозамінних препаратах та біологічних рідинах (після осадження білків). Запропоновані методики характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю, що дозволяє використовувати їх для експресного скрінінгу біологічних рідин на вміст Co(II).

Результати визначень Cu, Co та Zn наведено в табл. 4. Їх правильність контролювали методом внутрішнього стандарту та ПААС.

Результати дослідження хіміко-аналітичних властивостей КЗ модифікованих H₂Dz свідчать про їх придатність для сорбційного відділення, концентрування та визначення іонів Ag, Hg та Pb. Модифіковані сорбенти з адсорбованими іонами мають бліде забарвлення, що обмежує їх застосування для візуально-тестового визначення. Тому був застосований метод проявки з використанням ацетонового розчину р-диметилбензиліденроданіну (БР), етанольного розчину дифенілкарбазону (ДФК), водного розчину ПАР для визначення Ag, Hg та Pb відповідно.

Результати визначення Cu(II), Zn(II) та Co(II) із застосуванням ТАН-СП (n=3, P=0.95)

Метал	Зразок	Концентрація, мг/дм ³			
		Введено	Знайдено		
			ВГ	СДВ	ПААС
Cu(II)	Стандартний розчин	0.55	0.5±0.2	0.55±0.02	0.55±0.05
	Питна вода	0.64	0.4±0.1	0.45±0.02	0.61±0.06
	Річкова вода*	-	0.13±0.07	0.10±0.03	0.06±0.01
Zn(II)	Стандартний розчин	0.2	0.20±0.07	0.20±0.02	0.22±0.02
	Питна вода	0.2	1.0±0.2	1.00±0.05	1.10±0.07
	Річкова вода	-	0.13±0.03	0.12±0.03	0.09±0.01
	Фізіол. розчин (0.9% NaCl)	5.9	6.0±0.1	-	-
	Інтерферон	1.07	1.00±0.03	-	-
Co(II)	Стандартний розчин	0.035	0.037±0.06	0.036±0.03	-
	Річкова вода	0.15	0.12±0.06	-	-
	Річкова вода*	0.15	0.12±0.06	-	-
	Інтерферон	0.5	0.58±0.08	-	-

*- після ультразвукової деструкції

Встановлено, що H₂Dz-СП є найбільш вибірковою по відношенню до Ag(I), його визначенню в оптимальних умовах не заважають мікро- і макрокомпоненти природних вод. Розроблену методику застосовували для аналізу мінеральної води.

Визначення Pb із застосуванням H₂Dz-СГ проводили в молочної сироватці після осаження білків трихлороцтовою кислотою. Для усунення заважаючого впливу Cu(II) та Zn(II) сорбент, після відділення від розчину, промивали 1.0 ммоль/дм³ Na₂S₂O₃. Чутливість методики (табл.2) дозволяє застосовувати її для експресного скрінінгу біологічних рідин на вміст Pb(II) (ГДК=0.1 мг/ дм³).

Визначення Hg(II) в стічній воді хлорного виробництва (модельний розчин) здійснювали із застосуванням H₂Dz-СГ. Ag(I) маскували введенням NaCl 1.0 ммоль/ дм³. 100-кратні надлишки Fe(III) заважають визначенню Hg.

Для визначення Hg(II) в річковій та стічній воді хлорного виробництва, що містить 100-кратні надлишки Fe(III), використовували більш вибірковою та чутливу сорбент Zn(HDz)₂-СП. Чутливість методики дозволяє проводити визначення Hg лише у стічних водах з вмістом вище ГДК (0.5 мкг/ дм³).

Результати визначень Ag, Hg та Pb наведені в табл.5, перевірені методом внутрішнього стандарту, добавок або ПААС. Видно, що методики характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю.

Для порівняння характеристик комплексоутворюючих та іонообмінних сорбентів, придатних для визначення Hg(II), було досліджено можливість вибіркового відділення Hg(II) від компонентів природних та стічних вод із застосуванням гексанового розчину ЧАС (іодиду дидециламіноетил-β-тридециламонію, ДДАТД) та адсорбційно закріпленого на силікагелі ДДАТД (ДДАТД-СГ). Для детектування адсорбованої на силікагелі Hg(II) застосовували один з найбільш чутливих фізико-хімічних методів - хемілюмінесцентний (ХЛ). З цією метою була розроблена методика, що ґрунтується на

каталітичній дії іонів Hg(II) в реакції ХЛ окиснення 4-діетиламінофталгідразиду H₂O₂ в лужному середовищі. На основі проведених досліджень розроблені сорбційно-СДВ та екстракційно-ХЛ методики. Чутливість сорбційно-СДВ методики дозволяє проводити визначення в стічній воді з високим вмістом Hg(II). Отримані результати (табл.5) досить добре узгоджуються з даними аналізу заводської лабораторії, одержаними екстракційно-спектрофотометричним методом з дитизоном. Екстракційно-ХЛ методика виявилась більш чутливою (ГрВ =0.4 мкг/ дм³), що дозволило застосувати її для визначення різних форм Hg(II) у водах при вмісті на рівні ГДК. Результати визначень Hg у водопровідній воді (табл.5) були перевірені методом "введено-знайдено" і показали задовільну правильність та відтворюваність.

Таблиця 5.

Результати визначення Ag(I), Pb(II) та Hg(II) в реальних об'єктах ВТ методом із застосуванням H₂Dz-СП, H₂Dz-СГ, Zn(HDz)₂-СП та ДДАТД-СГ (n=3, P=0.95)

Іон	Сорбент	Об'єкт	Концентрація, мг/ дм ³	
			Введено	Знайдено
Ag(I)	H ₂ Dz-СП	Стандартний розчин	0.5	0.5±0.2
		Мінеральна вода	0.5	0.6±0.1
Pb(II)	H ₂ Dz-СГ	Стандартний розчин	0.3	0.3±0.1
		Молочна сироватка	0.2	0.2±0.08
Hg(II) заг. вміст	H ₂ Dz-СГ	Стандартний розчин	0.2	0.24±0.06
		Модельний розчин ^а	0.3	0.3±0.06
	Zn(HDz) ₂ - СП	Стандартний розчин	0.015	0.015±0.004
		Річкова вода	0.001	0.001±0.0002
		Модельний розчин ^б	0.3	0.3±0.1
	ДДАТД- СГ	Стандартний розчин	0.08	0.081±0.002 ^в
		Стандартний розчин	0.4	0.40±0.02 ^в
		Стічна вода виробн. Cl ₂ ,КОН	-	3.7±0.4 ^в
	ДДАТД- гексан ^г	Стандартний розчин	0.010	0.0099±0.0002
		Стандартний розчин	0.020	0.0197±0.0004
		Питна вода	0.025	0.0246±0.0004 0.0100±0.0005 ^д

^а концентрація, г/дм³: NaCl -300, V(V) -1.10⁻⁴, Cr(III) - 5 10⁻⁶

^б концентрація, г/дм³: NaCl -300, V(V), Fe(III) -1.10⁻⁴, Cr(III) - 5 10⁻⁶

^в СДВ методом, ^г екстракційно-ХЛ методом, ^д вміст Hg(II) не зв'язаної з POP

Співставлення розроблених нами методик з відомими з літератури гібридними та візуально-тестовими методами (комерційними, в тому числі, табл. 6) визначення важких металів в природних та біологічних об'єктах показало, що запропоновані нами методики не поступаються відомим по вибірковості та відтворюваності результатів, а за чутливістю переважають їх. Завдяки простоті та економічності отримання, легкості регенерування та зручності застосування, розроблені сорбенти можуть бути рекомендовані для візуально-тестового детектування іонів Cu, Co, Zn, Ag, Hg та Pb в природних об'єктах безпосередньо на місці відбору проб.

Порівняльна характеристика розроблених та відомих візуальних тест-методів

Метал	Сорбент	Границя визначення, мг/ дм ³	Область визначуваних концентрацій, мкг/проба
Cu(II)	1-(2-Піридилазо)-2-нафтол -силохром	0.1	0.5-5.0
	Тіокетон Міхлера-целюлоза	0.05	0.05-2 ^a
	Диетилдитіокарбазон-полімерна плівка	0.05	0.5-10
	Copper Test Aquaquant (Merck)	0.05	0.05-0.5 ^a
	ТАН-СП ^B	0.010	0.65-13
Zn(II)	H ₂ Dz-волокно з іонообмінником	0.1	1.0-5.0
	1-(2-Піридилазо)-2-нафтол -силохром	0.03	5.0-50
	Zinc Test Aquaquant (Merck)	0.1	0.1-5.0 ^a
	ТАН-СП ^B	0.015	0.65-13
Co(II)	ТАР-СГ	0.02	0.9-15
	α-Нітрозο-β-нафтол-целюлоза	0.4	0.3-5.0 ^a
	1-(2-Піридилазо)-2-нафтол -СГ	0.1	1-10
	Cobalt Test Merckoquant (Merck)	10	(0.01-1)·10 ^{3a}
	ТАН-СП ^B	0.008	0.5-15
Hg(II)	n-Фенолазо-3-амінороданин-капронова мембрана	15	0.5-10
	Zn(HDz) ₂ -СП ^B	0.01	0.5-20
	H ₂ Dz-СГ ^B	0.1	5-100
Ag(I)	Родазол-Х - капронова мембрана	0.02 ^b	0.4-4.0 ^b
	Fixing bath Test Merckoquant (Merck)	500	(0.5-10)·10 ^{3a}
	H ₂ Dz-СП ^B	0.05	2.5-100
		0.005 ^b	0.25-10 ^b
Pb(II)	Гексаоксациклоазохром-целюлоза	0.1	0.1-0.5 ^a
	1-(2-Піридилазо)-2-нафтол -целюлоза	0.2	0.4-8.0 ^a
	РИБ-Рb(II) тест	0.01	-
	Lead Test Merckoguant (Merck)	20	20-500 ^a
	H ₂ Dz-СГ ^B	0.5	5-100

^a - мг/дм³^B-розроблений сорбент^b-СДВ детектування

ВИСНОВКИ

1. Досліджено сорбцію ТАН та H₂Dz високодисперсними кремнеземами різної пористості (L_{40/100}, Silpearl та Silics 300) залежно від природи розчинника та швидкості масообміну. Встановлено, що найліпше ці O,N- та S,N- реагенти сорбуються КЗ з середнім розміром пор (СП) з неполярного апротонного розчинника - гексану. Розроблені методики отримання твердофазних аналітичних реагентів на основі адсорбційно закріплених на поверхні КЗ ТАН та H₂Dz.

2. Методами ІЧ-, УФ-, видимої спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття з'ясовано природу закріплення реагентів на поверхні сорбента. Запропоновано імовірний хімізм взаємодії на поверхні розділу "гексановий розчин адсорбата/ поверхня КЗ", згідно якого закріплення реагенту відбувається за участю вільних силанольних груп поверхні та донорних атомів О гідроксогрупи і N гетероциклу (ТАН) або атому S і N азогруп (H₂Dz). Це підтверджено результатами комп'ютерного моделювання із залученням комплексу програм Hyper Chem.

3. Адсорбційним закріпленням ТАН та H_2Dz одержано нові твердофазні аналітичні реагенти (ТР): ТАН-СП, H_2Dz -СГ та H_2Dz -СП. Досліджені їх протолітичні та хіміко-аналітичні властивості.

4. Спектрофотометричними методами досліджено хімізм взаємодії на поверхні розділу "водний розчин солі металу / іммобілізований на поверхні КЗ реагент". Доведено, що іони металів утворюють з іммобілізованими ТАН та H_2Dz комплекси найпростішого складу, внаслідок чого значно підвищується вибірковість ТР. Методом графічної та математичної обробки ізотерм сорбції іонів металів обчислені умовні константи стійкості комплексів, що утворюються на поверхні. Показано, що ряди стійкості комплексів Cu, Co та Zn з ТАН в гомогенному та гетерогенному стані дещо розрізняються.

5. На основі дослідження сорбції $Zn(HDz)_2$ на СП залежно від природи розчинника, часу контакту фаз та вихідної концентрації адсорбату розроблено хелатоутворюючий сорбент з розміщенням на поверхні молекул модифікатора, оптимальним для утворення комплексів із співвідношенням $M:H_2Dz=1:2$. Показано, що найліпша сорбція $Zn(HDz)_2$ спостерігається із суміші гексан:хлороформ (1:9). Спектроскопічними (СФ та ААС) методами досліджені властивості нового твердофазного реагента та визначені умови його аналітичного застосування: рН 0-3.5, $m \geq 0.01$ г, $V \leq 100$ см³. Показано, що в цих умовах з іммобілізованим $Zn(HDz)_2$ взаємодіє лише Hg(II) з утворенням на поверхні (за обмінним механізмом) комплексу $Hg(HDz)_2$. Це дозволяє визначати Меркурій в присутності інших ВМ.

6. На основі дослідження взаємодії іонів Cu, Co, Zn, Ag, Pb та Hg з іммобілізованими ТАН, H_2Dz та $Zn(HDz)_2$ оптимізовані умови їх вибіркового сорбційного вилучення з розбавлених розчинів. Показана можливість спектрофотометричного (за вимірюванням коефіцієнтів дифузного відбиття) визначення їх мікрокількостей в розчині.

7. З використанням ТАН-СП розроблено сорбційно-СДВ методики для визначення Cu(II), Co(II) та Zn(II) у природних і питних водах з ГрВ, мг/дм³ 0.01 (0.05 ГДК), 0.0025 (0.025 ГДК), 0.015 (0.15 ГДК) відповідно; сорбційно-СДВ методики визначення Zn та Co в кровозамінних препаратах на рівні вмісту в крові людини.

Із застосуванням H_2Dz -СП розроблено вибірккову методику сорбційно-СДВ визначення ≥ 0.0025 мг/дм³ (0.05 ГДК) Ag(I) в мінеральних водах.

Із застосуванням ДДАТД-СГ розроблено сорбційно-СДВ методику визначення ≥ 0.02 мг/дм³ Hg(II) в стічних водах.

$Zn(HDz)_2$ -СП застосовано для високо вибіркового визначення Hg в забруднених стічних водах (ГрВ 0.0025 мг/дм³).

Для визначення окремих форм (не зв'язаних та зв'язаних з ПОР природних вод) Меркурію на рівні ГДК запропоновано чутливу та вибірккову екстракційно-хемілюмінесцентну методику (ГрВ 0.4 мкг/дм³; ГДК 0.5 мкг/дм³).

8. Розроблені кольорові шкали для експресного візуально-тестового визначення Cu, Co, Zn, Ag, Hg та Pb ($\geq 10, 8, 15, 25, 4, 50$ мкг/дм³ відповідно) в питних, природних, промислових водах та біологічних рідинах, які характеризуються більш високою чутливістю ніж відомі з літератури, а також тести Aguqmerck та Aquaquant фірми Merck. Обґрунтування динамічного діапазону шкал здійснювали методом кольорометрії, а границі визначення - методами математичної статистики.

Основні результати роботи викладено у статтях:

1. Запорожець О.А., ¹**Петруньок Н.І.**, Сухан В.В. Хемілюмінесценція 4-диетиламінофталгідрозиду в присутності ртуті (II) // Вісник Київського університету. Сер. хім. - 1996. - Т. 33. - С. 105-109.
2. Запорожець О.А., **Петруньок Н.І.**, Сухан В.В. Гібридні методи визначення ртуті (II) в природній та стічних водах // Вісник Київського університету. Сер. хім. - 1997. - Т. 34. - С. 3-7.
3. Запорожець О.А., **Петруньок Н.І.**, Сухан В.В., Тилтін А.К. Сорбційно-спектрофотометричне визначення кобальту(II) та цинку(II) 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом, іммобілізованим на силікагелі // Укр.хім.журн. - 1998. - Т. 64, №9. - С. 50-55.
4. Запорожець О.А., **Петрунек Н.И.**, Калиниченко Е. В., Сухан В.В. Визуальный тест-метод для определения Ni(II) на основе иммобилизованого на кремнеземе 4-(2-пиридилазо)-2-нафтолата цинка // Химия и технология воды. - 1999. - Т. 22, №1. - С.14-18.
5. Zaporozhets O.A., **Petruniok N.I.**, Sukhan V.V. Ag(I), Hg(II) and Pb(II) Spectrophotometric and Visual Test Determination with Dithizone Adsorbed on Silica Surface// Talanta. - 1999. - V.50. - P.865-873.
6. O.Zaporozhets, **N.Petruniok**, O.Bessarabova, V.Sukhan. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol// Talanta. - 1999. - V.49. - P. 899-906.
7. В.В.Сухан, О.А.Запорожець, **Н.І.Петруньок** Хемілюмінесцентне визначення ртуті(II) у воді // Наукові доповіді Всеукр.конф. з аналіт. хімії, присвяченої 90-річчю від дня народження академіка А.К.Бабка. - Київ. - 1995. - С.105.
8. Zaporozhets O., **Petruniok N.**, Sukhan V.V. New Solid-Phase Reagents on the Base of Loaded Silica Gel for Some Heavy Metal Ions Recovery and Determination // Inter. Congress on Anal. Chem. - Vol.1. - Moscow(Russia). - 1997. - D-26.
9. Запорожець О.А., Наджафова О.Ю., **Петрунек Н.И.**, Сухан В.В. Новые твердофазные реагенты на основе модифицированных кремнеземов для экспресс-контроля содержания микрокомпонентов в питьевой воде // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и проблемы экологии, анализ и контроль объектов окружающей среды. Росийско-американский симпозиум "Химия и окружающая среда". Химия и проблемы мегаполисов. - Москва. - 1998. - С.99-100.
10. Запорожець О.А., **Петруньок Н.І.**, Сухан В.В. Іммобілізовані N,S-органічні реагенти для визначення Ag(I), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Co(II) та Zn(II) в природних об'єктах // Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії присвячена 90-річчю від дня народження чл.-корр. НАН України Назаренка. - Ужгород. - 1998. - С.79.
11. Запорожець О.А., **Петрунек Н.И.**, Іванько Л.С., Долгонос Г.А., Сухан В.В. Иммобилизованные серасодержащие азосоединения и краунэфиры - эффективные реагенты для экспресс контроля токсичности природных и сточных вод // III Всероссийская конференция "Экоаналитика - 98" с международным участием. - Краснодар. - 1998. - С.251-252.
12. Zaporozhets O.A., Petruniok N.I., Kalinichenko O.V., Sukhan V.V. New visual test methods for Hg(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) and Ag(I) determination in natural water // 9th

¹дівоче прізвище автора

Annual Meeting of SETAG-Europe. - Leipzig (Germany). - 1999. - С.108.

13. **Н.І.Петруньок**, О.А.Запорожець, В.В.Сухан S,N- Вмісні реагенти, адсорбовані на кремнеземі, - чутливі сенсорні системи для контролю вмісту важких металів в природних об'єктах // Симпозиум "Новітні наукоємкі функціональні матеріали" в рамках I-ї Всеукраїнської конференції "Сучасні проблеми неорганічної хімії". - Київ. - 1999. - С.142.

14. Запорожець О.А., Іванько Л.С., Кеда Т.Є., Марченко І.В., **Петруньок Н.І.**, Сухан В.В. S-, N- та O-вмісні органічні реагенти, адсорбовані на кремнеземній матриці, - оптичні сенсорні системи для експрес контролю об'єктів довкілля // Міжнародна конференція "Чистота довкілля у нашому місті". - Львів. - 1999. - С.40-41.

Смик Н.І. Імобілізовані на кремнеземі 1-(2-тіазолилазо)-2-нафтол та дитизон як твердофазні реагенти для спектроскопічного та візуально-тестового визначення важких металів. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 - аналітична хімія. - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2000.

Дисертацію присвячено дослідженню хелатоутворюючих сорбентів на основі високодисперсних кремнеземів з адсорбційно закріпленими N,O- та S,N-вмісними азореагентами та їх комплексами з Zn(II). Спектроскопічними методами встановлено хімізм їх взаємодії з поверхнею кремнеземної матриці. Визначені закономірності процесу сорбції та умови концентрування Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Co(II) та Zn(II) модифікованими сорбентами. Розраховані умовні константи стійкості комплексів металів з іммобілізованими реагентами. Запропоновано методики сорбційно-фотометричного та візуально-тестового їх визначення у водах (на рівні 0.01 ГДК) та біологічних рідинах (на рівні вмісту в крові людини).

Ключові слова: аналіз, іони металів, концентрування, сорбція, модифіковані сорбенти.

Smyk N. I. 1-(2-Thiasolylazo)-2-naphthol and dithizone, immobilized onto silica gel as analytical reagents for spectroscopic and visual test determination of heavy metals. - The manuscript.

Thesis for a candidate degree by speciality 02.00.02 - analytical chemistry - Kyiv National Taras Schevchenko University, Kyiv, 2000.

The dissertation is devoted to synthesis and investigation of the helating sorbents, based on high dispersed silics with N,O- and S,N- azoreagents and their complexe with Zn(II) adsorbed. The mecanism of their interaction with silica gel surface was determined by spectroscopic methods. The adsorption and conditions of preconcentration of Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Co(II) та Zn(II) by modified sorbents were studied. The conditional stability constants of complexes of metals with immobilised reagents were calculated. The modified silica gels were established to be applicable to visual test and diffusin reflectance spectroscopic determination of these metal ions in biological liquids and waters.

Key words: analysis, metal ions, pre-concentration, adsorption, modified sorbens.

Смык Н.И. Иммобилизованные на кремнеземе 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол и дитизон как твердофазные реагенты для спектроскопического та визуально-тестового определения тяжелых металлов. - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Киевский университет Тараса Шевченко, Киев, 2000.

Путем адсорбции на поверхности высокодисперсных кремнеземов S-содержащих азореагентов (1-(2-тиазолилазо о)-2-нафтола, ТАН, и дитизона, H₂Dz и его комплекса Zn(HDz)₂) были получены новые хелатообразующие сорбенты. Методами ИК- и видимой спектроскопии

было установлено, что их закрепление происходит путем образования водородных связей между силанольными группами поверхности кремнезема (КЗ, силикагель 40/100 L (СГ), Silpearl (СП)) и донорными атомами аналитических реагентов.

Детально исследованы закономерности взаимодействия ионов тяжелых металлов (ТМ) с твердофазными ТАН (ТАН-СП), H_2Dz (H_2Dz -СГ). Установлено, что селективность иммобилизованных реагентов по отношению к ионам ТМ выше, чем в растворах, как ранее указывалось в литературе. Спектроскопическими методами установлено, что на поверхности ТАН-СП сорбируются только ионы $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Zn(II)$, а на поверхности H_2Dz -СГ - $Ag(I)$, $Hg(II)$ и $Pb(II)$ с образованием комплексов простейшей стехиометрии - M : иммобилизованный реагент = 1:1.

Разработан путь получения модифицированных сорбентов с заранее определенной топологией поверхности, дающей возможность сорбции ионов ТМ в виде хелатов более сложной стехиометрии. Необходимого для этого расположения молекул аналитического реагента добивались его закреплением в виде хелата, не стойкого в определенных условиях рН, но имеющего необходимую структуру. В работе для определения $Hg(II)$ использовали СП с иммобилизованным на поверхности $Zn(HDz)_2$. Установлено, что взаимодействие $Hg(II)$ с $Zn(HDz)_2$ -СП происходит по обменному механизму с образованием на поверхности однозамещенного дитизоната Ртуты состава M :иммобилизованный реагент=1:2 - $Hg(HDz)_2$.

Рассчитаны условные константы стойкости комплексов $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Zn(II)$ с иммобилизованным ТАН, $Ag(I)$ и $Hg(II)$ с иммобилизованным дитизоном. Сравнение полученных величин с константами стойкости соответствующих комплексов в гомогенной среде показало, что ряды устойчивости комплексов с ТАН, иммобилизованным на поверхности КЗ, и в гомогенном растворе несколько различаются. Комплексообразующие же свойства H_2Dz при иммобилизации сохраняются, что позволяет по данным литературы для гомогенных систем прогнозировать сорбционные свойства дитизона, иммобилизованного на КЗ.

На основе проведенных исследований разработаны простые, селективные и экспрессные методики сорбционно-спектроскопического с измерением спектров диффузного отражения сорбентов (СДО) и визуально-тестового (ВТ) определения перечисленных металлов. Чувствительность методик позволяет проводить определение $Cu(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$, $Ag(I)$ и $Pb(II)$ на уровне и ниже ПДК, $Hg(II)$ - только в загрязненных водах с высоким ее содержанием. Методики были применены при анализе сточных, природных и питьевых вод, биологических жидкостей. Правильность результатов проверялась методами внутреннего стандарта и атомной адсорбции. Относительное стандартное отклонение не превышает 30% .

Для скрининга природных вод на присутствие $Hg(II)$ на уровне и ниже ПДК был разработан экстракционно- хемилюминесцентный метод. Преимуществом его, кроме высокой чувствительности, является возможность отдельного определения Ртуты свободной и связанной с растворенными органическими веществами природных вод.

Все разработанные методики при высокой чувствительности, селективности и правильности удобны в работе, экологически безопасны и могут применяться в полевых условиях для анализа природных объектов.

Ключевые слова: анализ, ионы металлов, концентрирование, сорбция, модифицированные сорбенты.