

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ЦЮКАЛО ЛЮДМИЛА ЄВГЕНІВНА

УДК 543.42.062:547.632.3: 546.817:546.47:546.831:546.161:547.461.2.

**ІММОБІЛІЗОВАНІ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ ФТАЛЕКСОНИ –
ТВЕРДОФАЗНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
І ВІЗУАЛЬНОГО ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ Pb(II), Zn(II), F⁻ І C₂O₄²⁻**

02.00.02. – аналітична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2006

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Запорожець Ольга Антонівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Трохимчук Анатолій Костянтинович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
провідний науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Зуй Олег Вікторович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського
НАН України,
старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії

Провідна установа: Дніпропетровський національний університет, кафедра
аналітичної хімії, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “ 27 ” лютого 2006 р. о 16⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, ВХА.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розісланий “ 26 ” січня 2006 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Олексенко Л.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Антропологічні дії на навколишнє середовище призводять до поступового накопичення мікроелементів в об'єктах довкілля, а також в органах і тканинах тварин, рослин і, як наслідок, до забруднення продуктів харчування рослинного і тваринного походження. Вміст токсичних речовин у цих об'єктах суворо регламентується медико-біологічними вимогами та санітарними нормами. Однією з пріоритетних груп хімічного забруднення природних вод є важкі метали (ВМ), оскільки вони не піддаються руйнуванню і накопичуються у ґрунті, мулі та біоті. Рb(II), потрапляючи до організму людини викликає зміну імунобіологічних властивостей генетичного апарату, порушення терморегуляції і кровообігу. Цинк(II) – життєво необхідний мікроелемент, який бере участь в обміні нуклеїнових кислот та синтезі білків, а також необхідний для розвитку та нормального функціонування нервової системи. Однак, при концентрації Цинку у питній воді ≥ 3 мг/л він проявляє токсичні властивості. Флуорид відноситься до токсикантів, основними постачальниками якого до організму людини є вода та харчові продукти. Контроль його вмісту у воді є актуальною проблемою для ряду регіонів України, зокрема Полтавської та Львівської областей. Оксалати за своєю біологічною дією є речовинами з полісистемною спрямованістю шкідливої дії. Тому раннє виявлення щавелевої кислоти і її солей в організмі людини має важливе гігієнічне значення і може бути використане у лікарняно-профілактичних діях. В зв'язку з цим розробка методів експрес-контролю вмісту важких металів, F^- і $C_2O_4^{2-}$ у питній воді, продуктах харчування, біологічних рідинах, засобах гігієни тощо, що відповідають таким вимогам, як чутливість, вибірковість, простота виконання і придатність для використання на місці відбору проби, є актуальною задачею сучасної аналітичної хімії.

Фталексони є ефективними фотометричними реагентами на іони важких металів, а також деяких аніонів. До недоліків слід віднести невисоку вибірковість та низьку стабільність їх розчинів при зберіганні. Останнім часом показано, що при застосуванні адсорбованих на кремнеземі органічних реагентів за рахунок поєднання операцій розділення, концентрування та детектування аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату досягається підвищення чутливості, вибірковості та експресності аналізу. У ряді випадків закріплення на поверхні кремнеземів органічних реагентів сприяє стабілізації при зберіганні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації виконувались на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до науково-дослідної тематики кафедри та держбюджетної теми № 01БФ037-09 (№ держреєстрації 0101U002179) “Індикаторні системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скрінінгового контролю якості фармпрепаратів та продуктів харчування”.

Мета і задачі дослідження: розробка твердофазних реагентів на основі адсорбційно закріплених на поверхні силікагелю фталексонів - ксиленолового оранжевого (КО) і метилтимолового синього (МТС) та трифенілметанового барвника (ТФМБ) - еріохромціаніну R (ЕХЦ) та їх комплексів для сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення Плюмбуму, Цинку, Флуориду та Оксалату.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі:

- встановити оптимальні умови сорбції реагентів немодифікованим та модифікованим ЧАС силікагелями;
- розробити найбільш ефективні для визначення важких металів, F^- і $C_2O_4^{2-}$ аналітичні форми твердофазних реагентів;
- дослідити взаємодію іммобілізованих реагентів з іонами металів залежно від часу контакту фаз, рН і об'єму розчину, типу і маси сорбента;

- дослідити конкурентні реакції за участю F^- і $C_2O_4^{2-}$ та твердофазних фталексонів;
- вивчити заважаючий вплив макро- та мікрокомпонентів води, продуктів харчування та інших об'єктів аналізу й запропонувати способи його усунення;
- розробити методики сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення $Pb(II)$, $Zn(II)$, F^- і $C_2O_4^{2-}$ та провести їх апробацію на конкретних об'єктах.

Об'єкт дослідження: Адсорбційно закріплені на кремнеземі фталексони та ТФМБ і їх комплекси з ферумом (III), вісмутом (III) та алюмінієм (III).

Предмет дослідження: Взаємодія іммобілізованих у різний спосіб КО, МТС і ЕХЦ з Плюмбумом, Цинком, а також конкурентні реакції за їх участю.

Методи дослідження: природу гетерогенної взаємодії реагентів та їх хелатів з немодифікованим та модифікованим четвертиною амонійною сіллю (ЧАС) силікагелем та іонів металів з модифікованими кремнеземами досліджували з використанням сорбційних та спектроскопічних методів, зокрема УФ/Вид- та твердофазної спектрофотометрії, потенціометрії, атомно-абсорбційної спектроскопії, кольорометрії.

Наукова новизна отриманих результатів. Оптимізовано умови іммобілізації фталексонів на поруватуому та непоруватуому кремнеземі (КЗ) та отримано 8 нових твердофазних реагентів. Показано, що краща контрастність і, відповідно, чутливість гетерофазних аналітичних реакцій фталексонів і трифенілметанових барвників досягається у випадку закріплення їх на кремнеземі у формі внутрішньокмлексних сполук. Після елюювання центрального атому з поверхні функціонально-аналітичні групи закріпленого реагенту залишаються активними у реакції з іонами металів. Кращою матрицею для закріплення такого типу модифікаторів є непоруватий кремнезем з огляду на менший вплив поверхні на кислотні властивості закріпленого реагенту. На основі адсорбційно закріплених на поверхні кремнезему КО і МТС запропоновано твердофазні реагенти для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення $Pb(II)$ і $Zn(II)$. Вперше досліджено конкурентні реакції у системах іммобілізовані на КЗ фталексони – розчини, що містять $Zr(IV)$ та F^- або $C_2O_4^{2-}$. На цій основі запропоновано найбільш ефективні індикаторні системи для визначення мікрокількостей F^- і $C_2O_4^{2-}$. Наукова новизна отриманих результатів підтверджується двома патентами України на винахід.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено методики концентрування, сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення $Pb(II)$ в артезіанській, високомінералізованій воді і харчових продуктах та $Zn(II)$ - у питній воді з іммобілізованим КО; сорбційно-спектроскопічну методику визначення $Zr(IV)$ в сплавах на основі алюмінію; сорбційно-спектроскопічного й візуального тест-визначення F^- у мінеральній воді, зубній пасти і слині та $C_2O_4^{2-}$ - у модельному розчині, що імітує середній склад сечі, з використанням іммобілізованого МТС. Порівняно з кращими аналогами з літератури, розроблені методики забезпечують суттєве скорочення часу аналізу, не поступаються, а у ряді випадків, перевершують за чутливістю та вибірковістю кращі аналоги з літератури, екобезпечні, не потребують висококваліфікованого персоналу, та дозволяють визначати елементи на місці відбору проби.

Особистий внесок здобувача: Постановка задач досліджень здійснювалась науковим керівником за участю дисертанта. Аналіз даних літератури і експериментальні дослідження проводились автором самостійно. Обговорення та тлумачення результатів досліджень відбувалося за активною участю дисертанта. Узагальнення результатів та формулювання висновків проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Запорожець О.А. Атомно-абсорбційне визначення $Pb(II)$ проводилось за участю к.х.н., ст.н.с. Іщенко В.Б. Студенти Олеськів О.Б., Євсєнко Л.В. та Мельник Н.В. брали участь у підготовці експерименту.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на: Першій спільній науковій конференції з хімії Київського національного

університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабатьє, м. Тулуза (Київ, Україна, 10–11 травня 2001 р.); 3-й Міжнародній конференції «Хімія високоорганізованих речовин і наукові основи нанотехнології» (С.-Петербург, Росія, 2001); 1-st Black sea basin conferents on analytical chemistry (Одеса, 11-15 вересня 2001 р.); SILICA2001 (Mullhouse, France, 2001); Всеросійському симпозиумі «Тест-методи хімічного аналізу» (Москва, Росія, 2001); Другій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (17–18 травня 2001 р.); Третій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (16-17 травня 2001 р.); Четвертій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, Україна, 21–22 травня 2003 р.); 71-шій науковій конференції молодих вчених, аспірантів та студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті” (Київ, НУХТ, 18-19 квітня 2005 р.); Третій спільній науковій конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабатьє, м. Тулуза (Київ, Україна, 18–22 травня 2005 р.); International conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC & CA – 05) devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko (Київ, Україна 12-18 вересня 2005 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 19 наукових праць, серед яких 6 статей, 2 патенти України та 11 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 159 сторінках машинописного тексту, включає 33 таблиці, 45 рисунки; складається зі вступу, 6 розділів та загальних висновків. Список цитованої літератури включає 199 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення отриманих реагентів.

У **першому** розділі (огляд літератури) здійснено критичний аналіз фотометричних, атомно-абсорбційних, сорбційно-спектроскопічних і візуальних тест-методів визначення Pb(II), Zn(II), F⁻ та C₂O₄²⁻. Проаналізовано їхні можливості та недоліки. Показано, що актуальною залишається проблема підвищення чутливості, вибіркової та експресності визначення зазначених іонів металів, особливо у високомінералізованих водах, у присутності хлориду, а також задача визначення мікрокількостей F⁻ і C₂O₄²⁻ у біологічних рідинах та водах різних типів. Охарактеризовано хіміко-аналітичні властивості фталексонів, зокрема КО та МТС і показано, що покращення чутливості, вибіркової та стабільності можна досягти при закріпленні їх на поверхні КЗ матриці.

У **другому** розділі обґрунтовано вибір об'єктів та методів експериментальних досліджень. Як модифікатори було обрано фталексони (КО та МТС) та трифенілметановий барвник – ЕХЦ (табл. 1) з огляду на те, що вони утворюють з іонами ВМ інтенсивно забарвлені і добре розчинні у воді комплексні сполуки. Хіміко-аналітичні властивості зазначених реагентів добре вивчені у рідкій фазі, що відкриває можливість прогнозування доцільності використання їх для отримання ТР.

Таблиця 1.

Реагенти, що було використано у роботі

| Формула | КО | МТС | ЕХЦ |
|-----------------------------------|--|---|---|
| | $R_1 - CH_3$ $R_2 - CH_2N(CH_2COOH)_2$ $R_3 - H$ | $R_1 - CH(CH_3)_2$ $R_2 - CH_2N(CH_2COOH)_2$ $R_3 - CH_3$ | $R_1 - CH_3$ $R_2 - COOH$ $R_3 - H$ |
| H₅R⁻ | | | |

В якості матриці було обрано високодисперсні КЗ з активними ОН-групами, які розрізняються пористістю, розміром часток та питомою площею поверхні (табл. 2).

Таблиця 2.

Основні характеристики використаних кремнеземів

| Кремнезем | Позначення | Питома площа поверхні, м ² /г | Середній діаметр пор, нм | pH водної суспензії |
|---------------------|------------|--|--------------------------|---------------------|
| Силікагель L 40/100 | C1 | 600 | 8 | 4.7 |
| Силлард П | C2 | 300 | Непоруватий | 4.4 |

Імобілізацію органічних реагентів на поверхню КЗ здійснювали адсорбцією з водного розчину у статичному режимі. Дослідження взаємодії немодифікованих КЗ з реагентами та отриманих ТР з іонами металів здійснювали спектроскопічними методами (видимої спектрофотометрії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ), твердофазна спектрофотометрія, атомно-абсорбційна спектроскопія і інверсійна вольтамперометрія). Склад комплексів, що утворюються на поверхні модифікованих КЗ визначали на основі ізотерм сорбції та результатів спектроскопічних досліджень. Умовну константу дисоціації іммобілізованого у різний спосіб КО визначали методами М.П. Комаря та рН-потенціометрії. Для з'ясування складу та константи стійкості комплексу Zn(II) з КО використовували метод Бенга і Френча.

Третій розділ присвячено розробці нової аналітичної форми ксиленолового оранжевого. КО добре розчиняється у воді, тому його іммобілізацію на С1 проводили сорбцією з водного розчину при рН = 1,6-1,8. За цих умов реагент існує у розчині в моноаніонній формі, а поверхня кремнезему має позитивний заряд за рахунок протонування силанольних груп (ізоелектрична точка лежить в інтервалі рН=2,5–3,0). Однак, отриманий у такий спосіб твердофазний реагент виявився не придатним для аналітичних цілей з огляду на низьку ємність та суттєву десорбцію КО у широкому інтервалі рН (рис. 1, кр.1). Це обумовлено, вірогідно тим, що молекулярна (рН ≤ 1,0) та аніонна форма (рН ≥ 2,5) гірше утримується на відповідно додатньо та нейтрально зарядженій поверхні. Тому у подальшій роботі як матрицю використовували сорбенти С3 і С4 на основі поруватого та непоруватого КЗ, модифікованих високомолекулярною четвертиною амонійною сіллю - тринілоктадециламонію йодидом (ЧАС) (табл. 3). КО такими сорбентами вилучається на 80% на відміну від 13% у випадку С1 і С2. Ізотерма сорбції (рис. 2) як і у першому випадку має L-форму. Але десорбція реагенту з поверхні при рН≥5 не перевищує 3% (рис. 1, кр.2).

Таблиця 3.

Модифіковані ЧАС - кремнеземи, що використовувалися в роботі

| Модифікатор | Позначення сорбенту | | | | | |
|-------------|---------------------|--|---------------------------|------------------|--|---------------------------|
| | Поруватий (C1) | a _{max} , 10 ⁻⁵ мкмоль/г | k, 10 ⁴ л/моль | Непоруватий (C2) | a _{max} , 10 ⁻⁵ мкмоль/г | k, 10 ⁴ л/моль |
| ЧАС | C3 | 12 | - | C4 | 2,5 | - |
| КО | C5 | 8,3 | 1,3 | C6 | 2,26 | 0,9 |
| FeКО | C7 | 0,54 | 0,3 | C8 | 0,35 | 0,1 |
| МТС | | | | C9 | 2,45 | 1,4 |
| ВіМТС | | | | C10 | 1,34 | 0,7 |

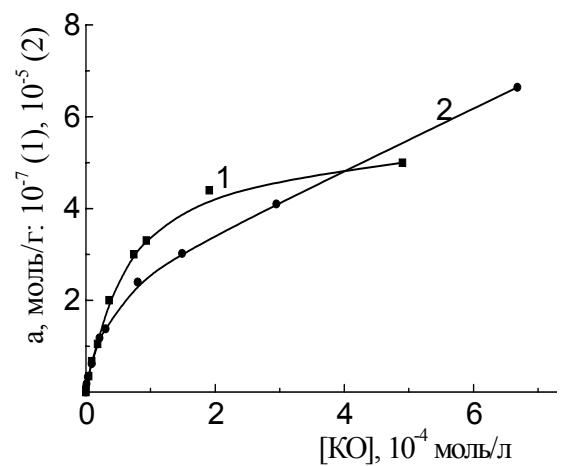
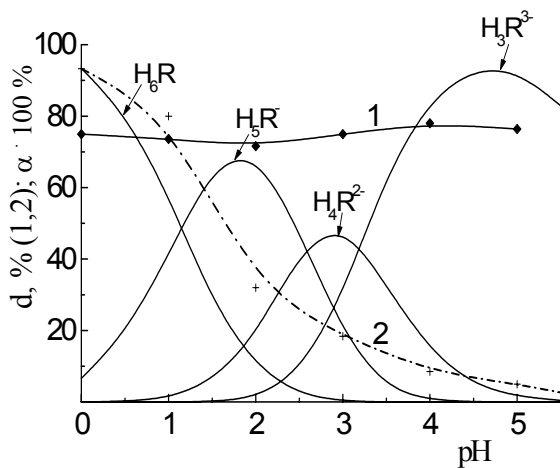


Рис. 1. Десорбція КО з поверхні С1 (1) та С3 (2). а, мкмоль/г: 5,3 (1), 7,5 (2). $V/m=200$ мл/г, $t=10$ хв. $pK_1=1,15$; $pK_2=2,58$; $pK_3=3,23$; $pK_4=6,22$

Рис. 2. Ізотерма сорбції КО на С1 (1) та С3 (2) з водного розчину при $pH=1,8$. $T = 291,5 \pm 0,5$ К, $V/m=200$ мл/г, $a_{чАС}=12$ ммоль/г

На рис. 3 співставлено спектри поглинання аніонних форм реагенту і С3, модифікованого КО (С5). Видно, що навіть при $pH = 2,0$ у спектрі КО, іммобілізованого на поверхні поруватого сорбенту, з'являється плече у довгохвильовій області, що свідчить про закріплення реагенту не лише у формі моно-, а й діаніону. Міцність утримування модифікатора із збільшенням заряду аніону зростає (рис.1, кр. 2), втім контрастність гетерофазної реакції комплексоутворення при цьому зменшується. Для вирішення цієї проблеми було застосовано два прийоми: з метою зменшення впливу поверхні на протолітичні властивості КО замість поруватого КЗ використали непоруватий (С4), а з метою запобігання участі карбоксильної групи у закріпленні реагенту як модифікатор обрали комплексну сполуку КО з Fe(III). Кращі результати було отримано при обробці С4 водним розчином з $pH = 1,5$, що містить комплексний цвіттер-іон $FeKO$.

Ізотерми сорбції реагенту та комплексу на поруватому та непоруватому КЗ мають L-форму (рис. 4). Менш ефективна, порівняно з реагентом, сорбція комплексу опосередковано підтверджує той факт, що в останньому випадку комплексоутворююча карбоксильна група не бере участі у закріпленні модифікатора на поверхні. Для активування функціонально-аналітичної групи модифікований комплексом сорбент обробляли розчином трилону Б.

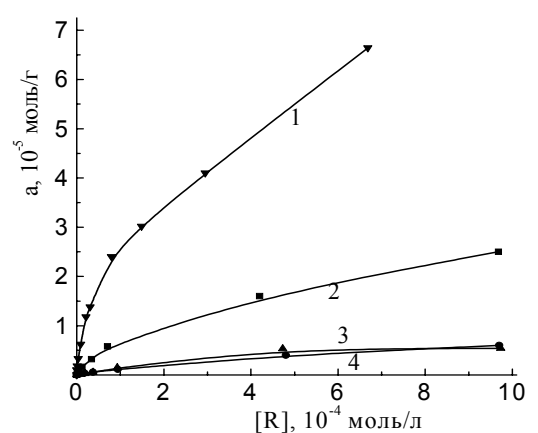
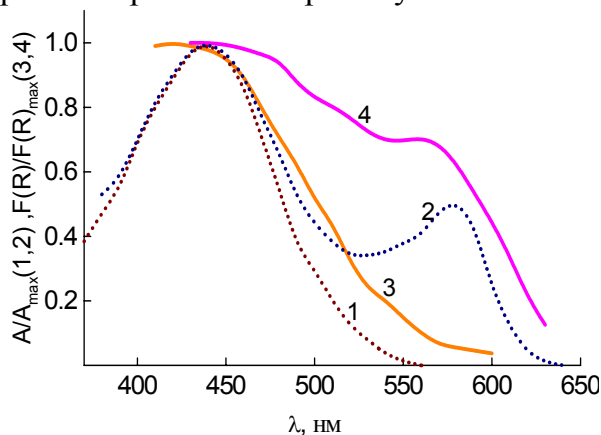


Рис. 3. Нормовані спектри поглинання розчинів КО (1,2) та дифузного відбиття С5 (3,4). pH : 2,0 (1,3) та 5,0 (2,4), $S_{ко}=40$ мкмоль/л

Рис. 4. Ізотерми сорбції КО і FeKO на С3 (1,3), КО і FeKO на С4 (2,4); pH : 1,5 (3,4), 2,0 (1,2); $a_{чАС}, 10^{-5}$ моль/г: 12 (1,3), 2,5 (2,4), $T=290 \pm 1,0$ К

З рис. 5. видно, що плече в довгохвильовій області зменшується і, відповідно, контрастність гетерофазної реакції збільшується у ряду $C6 < C7 < C8$ (табл.3). Отже, кращим, з точки зору контрастності реакції, твердофазним реагентом виявився $C8$ - непоруватий кремнезем, модифікований ЧАС і послідовно оброблений $FeKO$ і трилоном Б.

Встановлено, що за умов найбільш контрастної гетерофазної реакції ($pH \leq 5,0$) цим сорбентом кількісно вилучаються лише $Pb(II)$ і $Zn(II)$. За оптимальних умов сорбційна рівновага встановлюється впродовж 5 хв.

Результати дослідження ступеня вилучення $Pb(II)$ і $Zn(II)$ залежно від об'єму розчину та маси сорбенту показали, що максимальні значення коефіцієнтів розподілу становлять відповідно, 10^3 мл/г: 7,50 і 3,75. Ізотерми сорбції $Pb(II)$ і $Zn(II)$ (рис. 6) відносяться до L-типу ($a_{max} = 1,2$ мкмоль/г, $k, 10^5$ л/моль: 9,3(Pb) і 10,0 (Zn)).

Видно, що насичення на кривих досягається при ємності сорбенту за металом, практично рівній його ємності за реагентом, що свідчить на користь утворення на поверхні комплексів з еквімолярним співвідношенням компонентів.

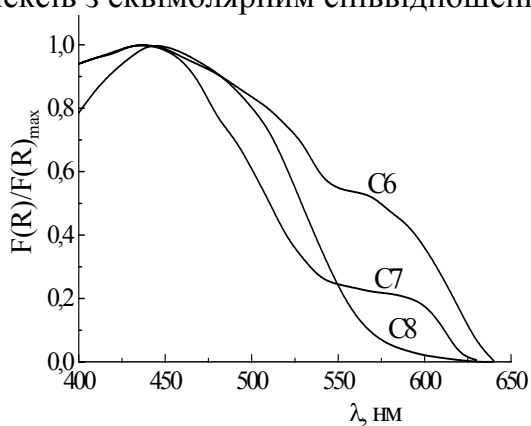


Рис. 5. Нормовані спектри дифузного відбиття $C6$, $C7$ і $C8$ при $pH = 5,0$, a_{KO} , мкмоль/г: 2,0 ($C6$, $C8$) і 1,4 ($C7$)

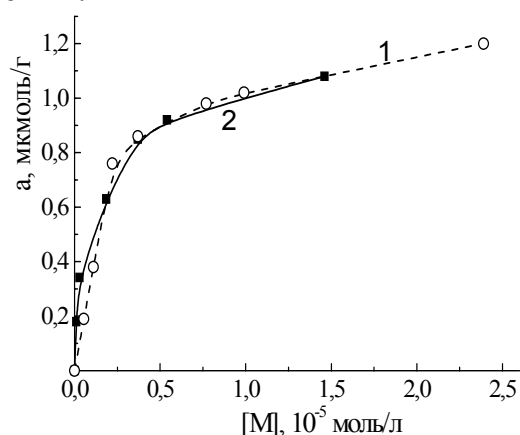


Рис. 6. Ізотерми сорбції $Pb(II)$ (1) та $Zn(II)$ (2) на $C8$. $pH 5,0$; $a_{KO}=1,2$ мкмоль/г; $T=293 \pm 1$ К

Схожість спектрів дифузного відбиття модифікованих сорбентів, оброблених розчинами $Pb(II)$ (рис. 7, кр. 2-5), і спектра поглинання комплексу найпростішої стехіометрії у розчині (рис. 7, кр. 6), підтверджують зроблені припущення. При збільшенні вмісту $Pb(II)$ або $Zn(II)$ (рис. 8) в розчині зростає величина аналітичного сигналу, що покладено в основу сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення зазначених металів.

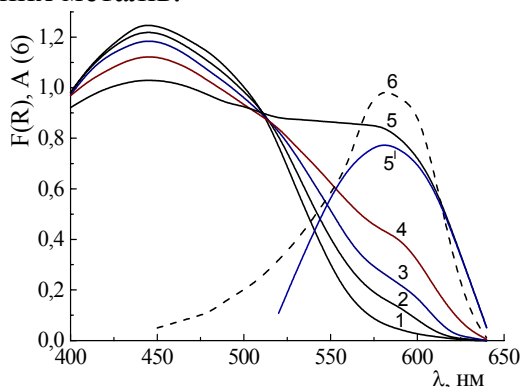


Рис.7. Спектри дифузного відбиття $C8$ за відсутності (1) та у присутності $Pb(II)$ (2-5), нормований спектр поглинання PbH_2R^2 (6). $C_{Pb(II)}$, мкмоль/л: 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 5,0 (5, 5^1); $pH 5,0$; $a_{KO}=1,2$ мкмоль/г; 5^1 -спектр дифузного відбиття $C8$, обробленого розчином $Pb(II)$, виміряного відносно $C8$

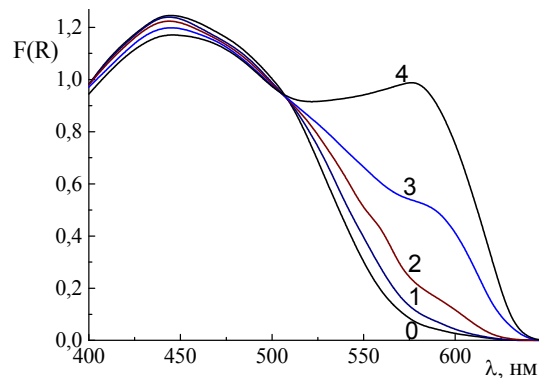


Рис. 8. Спектри дифузного відбиття $C8$ за відсутності та у присутності $Zn(II)$. $C_{Zn(II)}$, мкмоль/л: 1,0 (1), 2,0 (2), 5,0 (3), 10 (4); $pH 5,0$; $a_{KO}=1,2$ мкмоль/г

Порівняно з розчином гетерофазна реакція виявилась більш вибірковою щодо Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Hg(II). Це, очевидно, обумовлено особливостями реакцій комплексоутворення за участю твердофазного КО: збільшенням конфірмаційної жорсткості молекули КО, суттєвішим впливом гідролізу за відсутності надлишку реагенту, обумовленого гетерофазністю реакції. Параметри ГГ для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення Pb(II) і Zn(II) при вимірюванні кольориметричних функцій і МВ, розраховані за 3s-критерієм, наведено у табл. 4. Для обґрунтування діапазонів лінійності кольорових шкал і врахування суб'єктивного фактора людського ока при атестації тест-методик у лабораторних умовах застосували метод кольориметрії. Видно, що найбільша чутливість визначення досягається при вимірюванні координат кольору "а" (Pb) і "b" (Zn). Діапазони визначуваного вмісту Pb(II) і Zn(II), що встановлені методом кольориметрії, складають відповідно, мкг/л: 10-100 і 13-130. Низька МВ (мкг/л: 2 (Pb) і 9 (Zn)) та висока вибірковість щодо іонів металів та аніонів відкривають можливості застосування С8 для аналізу вод та продуктів харчування.

Таблиця 4.

Метрологічні характеристики розроблених сорбційно-спектроскопічних і візуальних тест-методик визначення Pb(II) і Zn(II)

| Метал | Рівняння ГГ, (мг/л) | МВ, мг/л |
|--------|--|----------|
| Pb(II) | $\Delta F(R) = (1,60 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \cdot C$ (мкг/проба), (V=100 мл) | 0,002 |
| | $a = (335 \pm 25)C - (68 \pm 1)$ | 0,010 |
| | $b = (630 \pm 73)C - (79 \pm 4)$ | 0,019 |
| | $\Delta E = (716 \pm 76)C + (11 \pm 4)$ | 0,017 |
| | $\Delta L = (276 \pm 30)C + (5 \pm 2)$ | 0,022 |
| Zn(II) | $\Delta F(R) = (0,011 \pm 0,249) + (1,64 \pm 0,14) \cdot C$ (мкг/проба), (V=100 мл) | 0,009 |
| | $a = (300 \pm 50)C - (74 \pm 3)$ | 0,030 |
| | $b = (474 \pm 39)C - (82 \pm 2)$ | 0,013 |
| | $\Delta E = (570 \pm 62)C + (5 \pm 4)$ | 0,021 |
| | $\Delta L = (250 \pm 25)C + (3 \pm 2)$ | 0,024 |

Конкурентну реакцію Zr(IV) з КО, капсульованим у ксерогелі кремнієвої кислоти (КГ), запропоновано для визначення флуориду. Нами було зроблено спробу покращити метрологічні характеристики методики шляхом застосування сорбентів С5-С8. Виявилось, що за оптимальних умов реакції при низьких концентраціях флуориду на поверхні утворюється різнолігандний комплекс, що супроводжується відповідними змінами у спектрі ТР. Однак застосування цього ефекту для визначення флуориду виявилось недоцільним з огляду на вузький лінійний діапазон ГГ.

Отже, висока чутливість та вибірковість С8, а також контрастність гетерофазних реакцій свідчать про перспективність нової аналітичної форми КО для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення Pb(II) і Zn(II) у водах різних категорій та харчових продуктах.

Четвертий розділ присвячено розробці та дослідженню хіміко-аналітичних характеристик твердофазного реагенту на основі іммобілізованого на КЗ менш розчинного аналогу КО – МТС. Іммобілізацію його здійснювали також адсорбцією з водного розчину. Як і у випадку КО найбільш ефективна сорбція спостерігається за умов домінування у розчині моно- і діаніону реагенту. Більша гідрофобність молекул МТС обумовлює його ефективнішу сорбцію (рис. 9).

Як і у випадку КО закріплення МТС на поверхні відбувається за участю карбоксильної групи реагенту. Це призводить до погіршення контрастності (рис. 10, кр. 2) і, відповідно, до зменшення чутливості гетерофазної реакції порівняно з реакцією у розчині.

Для запобігання участі комплексоутворюючої групи у закріпленні реагенту на поверхні було зроблено спробу здійснити модифікацію МТС при $\text{pH} < 1$, тобто за умов домінування у розчині моноаніонної форми реагенту. Однак, іммобілізований у такий спосіб МТС виявився неактивним у реакції з іонами металів за оптимальних умов їх комплексоутворення у розчині. Інший спосіб запобігання участі функціонально-аналітичних груп у взаємодії з поверхнею, як було показано вище, є закріплення реагенту у формі його комплексу. При $\text{pH} = 1-2$ з МТС утворюють комплекси лише ZrOCl_2 та Bi(III) . Як модифікатор було обрано комплекс Bi(III) з МТС найпростішої стехіометрії, при цьому спиралися на закономірності, встановлені для КО.

Ізотерма сорбції комплексу має L-тип (рис. 9). Більша ефективність сорбції комплексу Bi(III) з МТС порівняно з комплексом Fe(III) з КО корелює з більшою гідрофобністю молекул МТС і відповідно його комплексу. Для отримання твердофазного реагенту (С10), здатного взаємодіяти з іонами металів, комплекс на поверхні, як і у випадку КО, руйнували обробкою сорбенту розчином трилону Б.

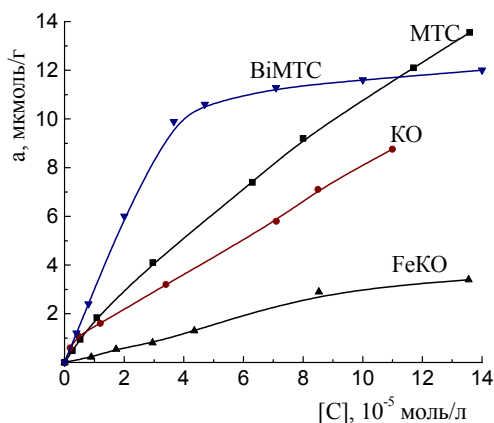


Рис. 9. Ізотерми сорбції реагентів та їх комплексів на С4. $\text{pH} 1,0 - 2,0$; $a_{\text{ЧАС}} = 25$ $\mu\text{моль/г}$, $V/m = 200$ мл/г , $T = 290 \pm 1$ К

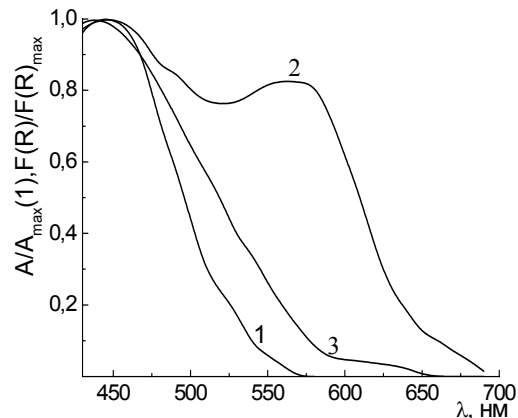
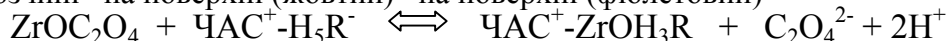


Рис. 10. Нормовані спектри поглинання розчину МТС (1) і спектри дифузного відбиття С9 (2) та С10 (3) при $\text{pH} = 1,0$

Десорбція реагенту з поверхні С10 при $\text{pH} = 1-2$ не перевищує 10 %. З рис. 10 видно, що у спектрі дифузного відбиття С10 на відміну від С9 практично відсутній довгохвильовий максимум, що сприяє покращенню контрастності відповідної гетерофазної реакції. Як і у розчині при $\text{pH} = 1-2$ в реакцію з іммобілізованим МТС вступають лише ZrOCl_2 і Bi(III) . При збільшенні вмісту ZrOCl_2 у розчині зростає значення аналітичного сигналу, що свідчить про придатність іммобілізованого МТС як для визначення ZrOCl_2 , так і речовин, що утворюють з ним більш стійкі порівняно з МТС комплекси. До таких іонів належать флуорид та оксалат. Наведені нижче конкурентні реакції було покладено в основу методик сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення F^- та $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.



у розчині на поверхні (жовтий) на поверхні (фіолетовий)



у розчині на поверхні (жовтий) на поверхні (фіолетовий)

На рис. 11, 12 представлені спектри поглинання С10, оброблених розчинами ZrOCl_2 у присутності флуориду та оксалату. Видно, що поглинання сорбента при $\lambda = 590$ нм

зменшується пропорційно збільшенню концентрації флуориду або оксалату в розчині. Колір сорбентів змінюється від фіолетового до жовтого при збільшенні концентрації аналіту у розчині.

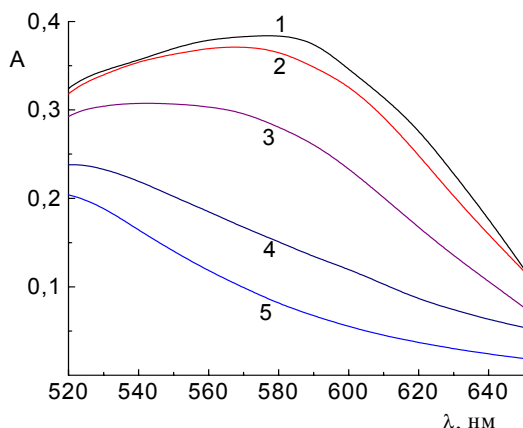


Рис.11. Спектри поглинання С10, оброблених розчином $ZrOCl_2$ за відсутності (1) і в присутності F^- (2-5). C_{F^-} , мг/л: 0,8 (2); 1,9 (3); 3,8 (4); 9,5 (5); $pH=1,5$; $C_{Zr} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $a_{MTC} = 10$ мкмоль/г

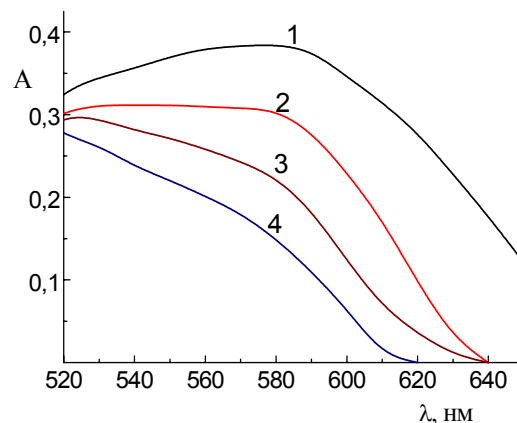


Рис.12. Спектри поглинання С10, оброблених розчином $ZrOCl_2$ за відсутності (1) і в присутності $C_2O_4^{2-}$ (2-4). $C_{C_2O_4^{2-}}$, мг/л: 3,5 (2); 5,3 (3); 8,8 (4); $pH=1,5$; $C_{Zr} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $a_{MTC} = 10$ мкмоль/г

На основі дослідження зміни значення аналітичного сигналу залежно від pH розчину, концентрації Цирконію, маси сорбенту і об'єму розчину встановлено, що оптимальними умовами для визначення флуориду і оксалату є: $pH = 1,5 - 1,6$, $C_{Zr} = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. За цих умов рівновага встановлюється впродовж 2 хв. Реакція виявилась досить вибірковою щодо іонів лужних (ЛМ), лужноземельних (ЛЗМ) та ВМ. Заважачий вплив $Nf(IV)$ і $Bi(III)$ усували введенням аскорбінової кислоти. Параметри ГГ для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення F^- і $C_2O_4^{2-}$ при вимірюванні кольориметричних функцій і МВ, розраховані за 3s-критерієм, наведено у табл. 5.

Таблиця 5.

Метрологічні характеристики розроблених сорбційно-спектроскопічних і візуальних тест-методик визначення F^- і $C_2O_4^{2-}$

| Іон | Рівняння ГГ, (мг/л) | МВ, мг/л |
|---------------|---|----------|
| F^- | $A = (-0,075 \pm 0,003)C + (0,388 \pm 0,006)$ | 0,2 |
| | $b = (-8,67 \pm 0,92)C + (137,1 \pm 1,9)$ | 0,7 |
| | $\Delta E = (9,59 \pm 0,71)C + (5,25 \pm 1,71)$ | 0,5 |
| | $\Delta L = (-5,6 \pm 0,1)C + (3,12 \pm 0,23)$ | 0,1 |
| | $\Delta S = (-8,66 \pm 0,11)C + (6,61 \pm 0,27)$ | 0,1 |
| | $\Delta T = (4,54 \pm 0,07)C + (9,87 \pm 0,17)$ | 0,1 |
| $C_2O_4^{2-}$ | $A = (-0,017 \pm 0,002)C + (0,200 \pm 0,009)$ | 1,5 |
| | $a = (-3,26 \pm 0,48)C + (-15,84 \pm 2,80)$ | 2,6 |
| | $b = (-3,14 \pm 0,27)C + (106,80 \pm 1,55)$ | 1,5 |
| | $\Delta L = (-1,86 \pm 0,33)C + (0,42 \pm 2,10)$ | 3,4 |
| | $\Delta S = (-2,01 \pm 0,39)C + (-0,16 \pm 2,54)$ | 3,8 |

Видно, що найбільша чутливість визначення досягається при вимірюванні координат кольору "ΔS" (F^-) і "b" ($C_2O_4^{2-}$). Діапазони визначуваного вмісту F^- і $C_2O_4^{2-}$, що встановлені методом кольориметрії, складають відповідно, мг/л: 0,1-3,8 і 1,5-8,8.

Таким чином, виявилось, що як і у випадку КО, кращим з точки зору контрастності гетерофазної реакції є МТС, закріплений у формі внутрішньокмлексної сполуки найпростішої стехіометрії.

У п'ятому розділі для перевірки виявленої для фталексонів закономірності було отримано та досліджено ТР на основі іммобілізованого у різний спосіб ТФМ барвника – ЕХЦ, який відрізняється від зазначених сполук лише типом комплексоутворюючих карбоксильних груп (табл. 2). Встановлено, що як у випадку фталексонів кращим з точки зору контрастності реакції виявився ЕХЦ, закріплений у формі хелату з Al(III). Однак, застосування такого твердофазного реагенту в аналітичній практиці обмежено з огляду на низьку стабільність ТР при зберіганні.

У шостому розділі наведено результати перевірки метрологічних характеристик розроблених сорбційно-спектроскопічних і візуальних тест-методик визначення Pb(II), Zn(II), ZrOCl₂, F⁻ і C₂O₄²⁻, а також результати їх апробації на конкретних об'єктах. Оскільки головним джерелом потрапляння Плюмбуму та Цинку до організму людини є їжа та поверхневі води, то ці об'єкти було обрано для апробації методик визначення Pb(II) і Zn(II) з використанням іммобілізованого КО. Результати представлені у табл. 6 і 7.

Таблиця 6.

Результати визначення Pb(II) у повареній харчовій солі "Артем" (1), в суміші, імітуючій середній склад розчину золи харчових продуктів (2), артезіанській (3) та високомінералізованій (4) водах. Загальна мінералізація води (4) становить 10,46 г/л (C_{Cl⁻} = 0,5 г/л). Склад суміші, мг/100г: Fe – 0,04; Cu – 0,15; Zn - 0,67; Sn - 0,8·10⁻³; Pb – 1·10⁻²; K - 84,0; Ca – 236,0; Mg - 17,0; Cl- - 345,0; Co – 0,7·10⁻³; Mo - 5,0·10⁻³; m_{наважки солі} = 11,7 г; (n = 3; P = 0,95)

| Об'єкт аналізу | Метод детектування | Вміст Pb(II), мг/кг | | МВ, мг/кг | ГДК, мг/кг |
|----------------|--------------------|---------------------|------------------------------|-------------------|------------|
| | | Введено | Знайдено | | |
| 1 | СДВ | 8,5 | 10,2 ± 0,5 | 1,7 | 2,0 |
| | | 17,1 | 19,1 ± 0,5 | | |
| | | 34,2 | 36,6 ± 0,4 | | |
| 2 | СДВ | - | (9,9 ± 0,9)·10 ⁻² | 0,02 | 0,3-10 |
| | ВТ | - | (10 ± 3)·10 ⁻² | 0,1 ^{**} | |
| 3* | СДВ | 10,3 | 10 ± 1 | 2,0 | 30 |
| | | 20,7 | 20,5 ± 0,9 | | |
| | | 41,4 | 41 ± 2 | | |
| | ВТ | 10,3 | 12 ± 3 | 10 ^{**} | |
| 20,7 | | 21 ± 6 | | | |
| 41,4 | | 40 ± 12 | | | |
| 4* | СДВ | - | 12,8 ± 0,5 | 2,0 | |
| | ВТ | - | 10 ± 3 | 10 ^{**} | |
| | ЕААС | - | 14 ± 1 | 1,0 | |

* мкг/л

** мінімальна визначувана концентрація

Правильність розроблених методик визначення плюмбуму(II) контролювали стандартним ЕААС методом після екстракційного концентрування з дитизоном. Видно, що методики характеризуються задовільною точністю і відтворюваністю.

Таблиця 7.

Результати визначення Zn(II) сорбційно-спектроскопічним та візуальним тест-методом у модельному розчині (I) та питній воді (II). Склад модельного розчину, мг/л: Fe(III) – 0,23; Al(III) – 0,22; Cu(II) – 0,02; SO₄²⁻ - 28; Cl⁻ - 26; NO₃⁻ - 1,3. (n = 3, P = 0,95)

| Об'єкт аналізу | Введено | Знайдено методом, мкг/л | | ГДК в питній воді, мг/л |
|----------------|---------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| | | СДВ, $x \pm \Delta x (s_r)$ | ВТ, $x \pm \Delta x (s_r)$ | |
| I | 26 | 26,3 ± 0,5 (0,05) | 26 ± 6 (0,20) | 5,0 |
| II | - | 85 ± 1 (0,06) | 89 ± 22 (0,20) | |

Розроблені методики визначення Pb(II) порівняно з кращими аналогами з літератури (табл. 8) більш чутливі (МВ на 1-2 порядки нижча порівняно з відомими сорбційно-спектроскопічними і візуальними тест-методиками), експресніші (час одного елементовизначення не перевищує 5 хв), екобезпечні та прості у виконанні. Перевагою розробленої методики порівняно з ПААС, ЕААС та інверсійною вольтамперометрією є можливість визначення Pb(II) у високомінералізованих водах на фоні високої концентрації хлорид-іонів без попередньої пробопідготовки. Колір сорбентів не змінюється впродовж 5-6 місяців, що дозволяє використовувати отримані концентрати для проведення контрольного аналізу в умовах стаціонарної лабораторії.

Порівняльну характеристику тест-методик, запропонованих для контролю вмісту Zn(II) у воді, наведено у табл. 9. Перевагою С8 порівняно з найбільш чутливим твердофазним реагентом на основі іммобілізованого 1-(2-тіазоліазо)-2-нафтолу є більша вибірковість щодо хлорид- і ацетат-іонів. Стійкість до вимивання модифікатора у розчинах з високою іоною силою робить його придатним для аналізу як високомінералізованих вод, так і витяжок з ґрунту.

Таблиця 8.

Порівняльна характеристика розробленої та відомих сорбційно – спектроскопічних та візуальних тест-методик визначення Pb (II)

| Носій | Модифікатор | pH | Метод детектування | МВ, мкг/л (V _{проби}) | Не заважають визначенню (кратні кількості) |
|---------------------------------------|----------------|-----------|--------------------|---------------------------------|--|
| Полісульфон-амідна мембрана | ГОЦАХ* | 2,0 | СДВ ВТ | 100 (100) 500 (100) | Al(300); Cu(70); Hg(6000); Ag(500); Ni(30); Sb(700); Zn(200); Sn (500); Fe (150). |
| РІП марки М - IV | ГОЦАХ* | 2,0 | СДВ | 50 (300) | Al(300); Cu(70); Hg(6000); Ag(500); Ni(30); Sb(700); Zn(200); Sn (500); Fe (150). |
| ПАН – волокно +слабкоосновний аніоніт | КО | 5,0 | СДВ | 10 (100) | Al (4); Cu (4); Ni (4); Zn (4); Sn (4); |
| Аніонообмінник: АВ – 17x8 – Cl | Арсеназо – III | 5 – 7 | ТСФ | 40 (1000) | Sn (II); Fe (III); Cd (II); Cu (II); Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ (1) |
| С8 (розроблена) | FeКО | 4,8 – 5,3 | СДВ ВТ | 2 (100) 10 (100) | ЛМ, ЛЗМ (10 ⁴); Al, Cd, Cu, Ni, Zn, Hg (100); Co (1000); Fe (20). |

ГОЦАХ* - гексаоксациклоазохром.

Таблиця 9.

Порівняльна характеристика тест-методів визначення Цинку у воді

| Тест-засіб | Нижня границя визначуваного вмісту, мкг/л (V, мл) | Діапазон кольорової шкали, мг/л |
|------------------------------------|---|---------------------------------|
| Дитизон-текстиль з іонообмінником | 100 | 1,0-5,0* |
| 1-(2-піридилазо)-2-нафтол-силохром | 30 | 5,0-50* |
| Zinc test aquaquant | 100 | 0,1-5,0 |
| 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол-СГ | 15 (30) | 0,02-0,43 |
| Дитизон-фільтрувальний папір | 50 | 0,05-5,00 |
| С8 (розроблена) | 13 (50) | 0,013-0,13 |

*- мг в пробі.

Флуор потрапляє до організму людини з питної та природної води, харчових продуктів та флуорвмісних зубних паст. При перевищенні ГДК він викликає захворювання - флюороз. Для оксалату найбільш актуальним є контроль його вмісту у біологічних рідинах. В табл. 10 наведені результати визначення флуориду у мінеральній воді, зубній пасті та слині і оксалату - у модельному розчині. Видно, що методики характеризуються задовільною точністю і відтворюваністю.

Таблиця 10.

Результати визначення F^- в мінеральній воді „Сорочинська” (I) зубній пасті „Aquafresh family” (II) (0,2000 г зубної пасту розчиняли у 100 мл води) та слині до чистки зубів (III) та після неї (IV) (використано зубної пасту – 1,000 г) та $C_2O_4^{2-}$ у модельному розчині, що містить основні неорганічні компоненти сечі (V), склад модельного розчину сечі, г/л: Na - 0,92-5,06; K - 0,98-4,88; Ca - 0,1-0,3; Mg - 0,1-0,2; загальний азот - 6-18; HCO_3^- - 0,03-0,57; PO_4^{3-} - 2,5-4,0; F^- - 0,004-0,005; Cl^- - 10-15; (n = 3, P = 0,95)

| Об'єкт аналізу | Вміст F^- , мг/л | | | |
|----------------|--------------------|---------|--|---------------------------------------|
| | заявлений вміст | Введено | Знайдено (ТСФ), $\bar{x} \pm \Delta x$ | Знайдено (ВТ), $\bar{x} \pm \Delta x$ |
| I | $\leq 1,5$ | 0 | 1,20±0,03 | 1,1±0,3 |
| | | 1 | 2,18±0,06 | 2,0±0,5 |
| | | 2 | 3,23±0,07 | 3,3±0,6 |
| II | 2,7 | 0 | 2,65±0,09 | 2,5±0,5 |
| III | - | 0 | не виявлено | не виявлено |
| | | 2 | 2,03±0,05 | 2,0±0,4 |
| IV | - | 1,35* | 0,160±0,004* | 0,15±0,05* |
| V | - | 7,04 | 7,00 ± 0,09 | 6,5 ± 1,0 |

* - мг F^-

Таблиця 11.

Порівняльна характеристика методик визначення F⁻

| Метод детектування | Індикаторна система (носії) | МВ, мг/л | Не заважають визначенню (кратні кількості) | Час аналізу, хв |
|--------------------|--------------------------------------|----------|---|-----------------|
| СФ | Алізаринкомплексон + Се(III) | 5,0 | Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, V, Be, Ca, BO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ | 100 |
| | Алізарин С + Zr(IV) | 0,5 | Al (0,2), PO ₄ ³⁻ (5), Fe(III) (2), Cl ⁻ (10 ³), SO ₄ ²⁻ (400), Ti, Th | 70 |
| СДВ | Zr(IV) + КО (КГ) | 1,0 | ЛМ (190), Ca (25), Mg (10), Fe(III) (5), Al (4), Cl ⁻ (250), CO ₃ ²⁻ (2,5), SO ₄ ²⁻ (25), NO ₃ ⁻ (6) | 30 |
| | SCN ⁻ + Fe(III) (ППУ) | 1,0 | Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , трилон Б, цитрат | 70 |
| ТСФ | Арсеназо I + Th(IV) (Силохром С-120) | 0,2 | Не вказано | 50 |
| | Zr(IV) + С10 (розроблена) | 0,2 | ЛМ, ЛЗМ (10 ³); Co, Cu, Zn, Cd, Fe (III), Al, In, Pb, Ti, Mn, Sn, CO ₃ ²⁻ (100); NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ (300); Cl ⁻ (200); Hf, Bi, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , тартрат, оксалат, цитрат (10) | 30 |
| ВТ | Алізарин-S + Zr(IV) (целюлоза) | 20 | ЛМ, ЛЗМ, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, NO ₃ ⁻ (10 ³), PO ₄ ³⁻ , Fe, Al (20), Cr(III), Mn(II) (500), SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ (10 ²), C ₂ O ₄ ²⁻ , тартрат, (10) | 30 |
| | Zr(IV) + КО (КГ) | 1,0 | ЛМ (190), Ca (25), Mg (10), Fe(III) (5), Al (4), Cl ⁻ (250), CO ₃ ²⁻ (2,5), SO ₄ ²⁻ (25), NO ₃ ⁻ (6) | 30 |
| | Zr(IV) + С10 (розроблена) | 0,8 | ЛМ, ЛЗМ (10 ³); Co, Cu, Zn, Cd, Fe (III), Al, In, Pb, Ti, Mn, Sn, CO ₃ ²⁻ (100); NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ (300); Cl ⁻ (200); Hf, Bi, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , тартрат, оксалат, цитрат (10) | 20 |

Таблиця 12.

Порівняльна характеристика розроблених та відомих методик визначення C₂O₄²⁻

| Метод детектування | Індикаторна система (носії) | МВ, мг/л | Не заважають визначенню (кратні кількості) | Час аналізу, хв. |
|--------------------|--|----------|---|------------------|
| Титриметрія | KMnO ₄ | 10,0 | Не вказано | 1-2 доби |
| Каталіметрія | W(VI)+KI+H ₂ O ₂ | 1,25 | Не вказано | 45 |
| ТСФ ВТ | Zr(IV)+ С10 | 1,5 | ЛМ, ЛЗМ (10 ³); Co, Cu, Zn, Cd, Fe (III), Al, In, Pb, Ti, Mn, Sn, CO ₃ ²⁻ (100); NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ (300); Cl ⁻ (200); Hf, Bi, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , тартрат, оксалат, цитрат (10) | 30 |
| | | 3,5 | | 20 |

З (табл. 11) видно, що методика визначення флуориду має кращі хіміко-аналітичні характеристики порівняно з відомими аналогами, а саме: вищу чутливість, кращу вибірковість, зокрема щодо тартрат, ацетат, цитрат іонів та меншу тривалість аналізу. Стійкість розробленого твердофазного реагенту при зберіганні (колір сорбентів не змінюється впродовж 3-4 місяців) і зручність використання робить можливим застосування його як готової аналітичної форми для експрес-контролю вмісту флуориду у питній воді, біологічних рідинах та засобах гігієни.

Розроблені методики визначення $C_2O_4^{2-}$ (табл. 12), не поступаючись за чутливістю відомим з літератури, водночас демонструють ряд переваг, зокрема, відносну експресність, задовільну для аналізу сечі вибірковість, відсутність необхідності у застосуванні складного обладнання, простоту та зручність виконання.

ВИСНОВКИ

1. Внутрішньокмплексні сполуки фталексонів (ксиленолового оранжевого, метилтимолового синього) та трифенілметанового барвника (еріохромціаніну), адсорбційно закріплені на поверхні непоруваного КЗ, функціоналізованого ЧАС, є ліпшими аналітичними формами реагентів з точки зору контрастності реакції і, відповідно, чутливості для визначення іонів металів, F^- і $C_2O_4^{2-}$. Це обумовлено тим, що при такому способі закріплення вплив поверхні на протолітичні властивості іммобілізованого реагенту виявились мінімальними. Для активування функціонально-аналітичної групи модифікований сорбент обробляли розчином трилону Б.
2. За оптимальних умов гетерофазної реакції ($pH=5,0$, $t=5$ хв) іммобілізований КО кількісно вилучає $Pb(II)$ і $Zn(II)$ з коефіцієнтом розподілу відповідно, л/г: 7,5 і 3,75 відповідно. Заважаючий вплив $Al(III)$, $Fe(III)$ і $Zn(II)$ при визначенні $Pb(II)$ усувають доваванням 1 М розчину NH_4F . При визначенні $Zn(II)$ заважаючий вплив $Pb(II)$ усувають введенням оцтової кислоти. Лінійність ГГ зберігається до мкг/л: 100 (Pb) і 130 (Zn), МВ становить мкг/л для $Pb(II)$ – 2,0 (0,07 ГДК) та $Zn(II)$ – 9,0 (0,002 ГДК).
3. В кислому середовищі з іммобілізованим МТС у присутності аскорбінової кислоти взаємодіє лише $ZrOCl_2$. За оптимальних умов ($pH=1,0$, $t=2$ хв), коефіцієнт розподілу $ZrOCl_2$ становить 2,85 л/г, МВ складає 0,015 мг/л. Конкурентні реакції твердофазного МТС з $ZrOCl_2$ та F^- або $C_2O_4^{2-}$ виявились найбільш ефективними індикаторними системами для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення F^- і $C_2O_4^{2-}$. Запропонований ТР є вибірковою щодо іонів лужних, лужноземельних та важких металів та деяких аніонів, зокрема CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- . Лінійність ГГ зберігається до мг/л: 3,8 (F^-) і 8,8 ($C_2O_4^{2-}$), МВ становить відповідно, мг/л: для F^- - 0,2, для $C_2O_4^{2-}$ - 1,5.
4. Розроблені методики сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення $Pb(II)$, $Zn(II)$, $ZrOCl_2$, F^- і $C_2O_4^{2-}$ у водах різних категорій, зокрема високомінералізованих, харчових продуктах, сплавах, засобу гігієни, біологічних рідинах вигідно відрізняються від кращих аналогів з літератури за чутливістю та (або) вибірковою, експресністю, екологічною безпечністю, доступністю матриці та модифікаторів, відсутністю необхідності застосування складного (або дорогого) апаратурного обладнання, простотою

та зручністю аналізу та можливістю проведення його на місці відбору проби. Перевагою розробленої методики порівняно з ПААС, ЕААС та інверсійною вольтамперометрією є можливість визначення Pb(II) у високомінералізованих водах, у присутності великої кількості Cl⁻ без спеціальної пробопідготовки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Zaporozhets O.A., **Tsyukalo L.Ye.**, Xylenol Orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy // *Talanta* – 2002. – V. 58. – P. 861-868.
2. **Цюкало Л.Є.**, Запорожець О.А., Іщенко В.Б. Іммобілізація ксиленолового оранжевого на силікагелі з водного розчину // *Вісн. київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія.* – 2002, № 38. – С. 30-32.
3. **Цюкало Л.Є.**, Запорожець О.А. Іммобілізація трифенілметанових барвників на поверхні кремнеземів різної природи // *Вісн. київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія.* – 2003, № 39-40. – С. 11,12.
4. Запорожець О.А., **Цюкало Л.Є.**, Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого // *Журн. аналит. хим.* – 2004. – Т. 59, № 4. – С. 434-439.
5. Запорожець О.А., **Цюкало Л.Є.**, Олесків О.Б. Нова аналітична форма метилтимолового синього для сорбційно-спектроскопічного визначення цирконію // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2005. – № 1. – С. 13-17.
6. Запорожець О.А., **Цюкало Л.Є.**, Воловенко О.Б. Іммобілізовані на кремнеземі хелати фталексонів – нові твердофазні аналітичні реагенти // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології.* – 2005. – Т. 42. – С. 37-40.
7. Запорожець О.А., **Цюкало Л.Є.** Спосіб сорбційно-спектроскопічного визначення плюмбуму(II) 7G01N30/48 // Патент України на винахід UA № 9690 А від 9.02.2005. – Надрук. 17.10.2005. – Бюл. № 10.
8. Запорожець О.А., **Цюкало Л.Є.** Спосіб тест-визначення плюмбуму(II) 7G01N30/48 // Патент України на винахід UA № 9689 А від 9.02.2005. – Надрук. 17.10.2005. – Бюл. № 10.
9. Zaporozhets O.A., **Tsyukalo L.Ye.**, Yevreyenko L.V. Simple and fast modification of silica surface with xylenol orange and eriochromcyanine R // *Proc. Silica.* – France. – September. – 2001. – P. 27.
10. Zaporozhets O.A., **Tsyukalo L.Ye.** Sensitive and selective determination of lead in sea water using xylenol orange immobilized // *Proc. I Black sea basin conference on analytical chemistry.* – Odessa. – September. – 2001. – P. 53.
11. **Цюкало Л.Є.**, Запорожець О.А. Взаимодействие ксиленолового оранжевого с поверхностью нефункционализованного и модифицированного четвертичной аммониевой солью кремнеземов // *Тези доп. III Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии”.* – Санк-Петербург. – 2001. – С. 435-436.
12. **Цюкало Л.Є.**, Запорожець О.А. Нова аналітична форма ксиленолового оранжевого для визначення Pb (II) у воді та харчових продуктах // *Тези доп. Першої спільної наукової*

- конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Собат'є (Тулуза). – Київ. – 2001 – С. 39-40.
13. **Цюкало Л.Є.**, Запорожець О.А. Сорбційно-спектроскопічне та візуально-тестове визначення плумбуму (II) іммобілізованим на кремнеземі ксиленоловим оранжевим // Тези доп. II Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ. - 2001. - С.16.
 14. **Цюкало Л.Є.** Запорожець О.А. Визуально-тестовое определение свинца (II) в воде и пищевых продуктах // Тезы доп. Всероссийского симпозиума “Тест-методы химического анализа”. – Москва. – 2001. – С. 26.
 15. Олеськів О.Б., **Цюкало Л.Є.** Запорожець О.А. Іммобілізація метилтимолового синього у вигляді його комплексу з Ві (III) на кремнеземі, функціоналізованому четвертинною амонійною сіллю // Тези доп. III Всеукраїнської конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ. - 2002. - С. 17.
 16. Олеськів О.Б., **Цюкало Л.Є.** Запорожець О.А. Нова аналітична форма тимолфталексона S на основі нековалентно іммобілізованого на кремнеземі його іонного асоціату // Тези доп. IV Всеукраїнської конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ. - 2003. - С. 17.
 17. Запорожець О.А., **Цюкало Л.Є.**, Мельник Н.В. Сорбційно-спектроскопічне і тест-визначення Pb(II) та F⁻ в харчових продуктах іммобілізованими на кремнеземі хелатами фталексонів // 71-а наукова конференція молодих вчених, аспірантів та студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”. – Київ. – НУХТ. – 2005. – С. 81.
 18. Zaporozhets O.A., **Tsyukalo L.Ye.**, Melnyk N.V. New analytical form of methylthymol blue for sorption-spectroscopic and visual test-determination of fluoride // III спільна наукова конференція з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Собат'є (Тулуза). – Київ. – 2005. – С. 97.
 19. Zaporozhets O.A., **Tsyukalo L.Ye.**, Melnyk N.V. Sorption-spectroscopic and visual test-determination of Pb(II), Zn(II), F⁻ і C₂O₄²⁻ in water and food-stuffs // International conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC and CA – 05) devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko. – Київ. - 2005. – С. 334.

Цюкало Л. Є. “Іммобілізовані на поверхні кремнезему фталексони – твердофазні реагенти для сорбційно-спектрофотометричного і візуального тест-визначення Pb(II), Zn(II), F⁻ і C₂O₄²⁻”. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02. – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2006.

Дисертацію присвячено розробці твердофазних реагентів на основі іммобілізованих на поверхні функціоналізованого тринілоктадециламонію йодидом кремнезему фталексонів (ксиленолового оранжевого і метилтимолового синього) та трифенілметанового барвника

(еріохромціаніну R) і створення на їх основі сорбційно-спектроскопічних та візуальних тест-методик визначення Pb(II), Zn(II), ZrOCl₂, F⁻ і C₂O₄²⁻. Розроблено нові аналітичні форми зазначених реагентів на основі адсорбційно закріплених їх внутрішньокмплексних сполук з Fe(III), Bi(III) та Al(III). Показано, що непоруватий кремнезем є кращою матрицею для закріплення такого типу модифікаторів з огляду на менший вплив поверхні на кислотні властивості закріпленого реагенту. Встановлено оптимальні умови концентрування Pb(II), Zn(II), ZrOCl₂ на поверхні з використанням твердофазних фталексонів. Досліджено конкурентні реакції у системах твердофазні фталексони та розчини ZrOCl₂ з F⁻ або C₂O₄²⁻ і на цій основі запропоновано найбільш ефективні індикаторні системи для визначення F⁻ і C₂O₄²⁻. Вивчено вплив сторонніх іонів на ступінь вилучення досліджуваних елементів та величину аналітичного сигналу, запропоновано способи його усунення. На основі проведених досліджень розроблені чутливі та вибіркові сорбційно-спектроскопічні і візуальні тест-методики визначення Pb(II), Zn(II), ZrOCl₂, F⁻ і C₂O₄²⁻. Методики прості та зручні у виконанні, експресні та економічні. Проведено апробацію методик на природних об'єктах, біологічних рідинах та харчових продуктах.

Ключові слова: твердофазні реагенти, хелатні комплекси, іммобілізація, твердофазна спектрофотометрія, фталексони, трифенілметановий барвник, Pb(II), Zn(II), ZrOCl₂, F⁻ і C₂O₄²⁻.

Цюкало Л. Е. “Иммобилизованные на поверхности кремнезема фталексоны – твердофазные реагенты для сорбционно-спектрофотометрического и визуального тест-определения Pb(II), Zn(II), F⁻ и C₂O₄²⁻”. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2006.

Диссертация посвящена разработке твердофазных реагентов на основе иммобилизованных на поверхности функционализированого триниолоктадециламония йодидом кремнезема фталексонов (ксиленолового оранжевого, метилтимолового синего) и трифенілметанового красителя (еріохромціаніна R) и созданию на их основе сорбционно-спектроскопических и визуальных тест-методов определения Pb(II), Zn(II), ZrOCl₂, F⁻ и C₂O₄²⁻.

Разработаны новые аналитические формы указанных реагентов на основе адсорбционно закреплённых их внутренокмплексных соединений с Fe(III), Bi(III) та Al(III). Показано, что непористый кремнезем является лучшей матрицей для закрепления такого типа модификаторов. На примере КО-СГ показано, что иммобилизация реагента на поверхности приводит к усилению его кислотных свойств, что является положительным фактором, поскольку приводит к смещению рН комплексообразования в область большей кислотности, при этом улучшается контрастность реакции и соответственно повышается чувствительность реагента.

Установлены оптимальные условия концентрирования Pb(II), Zn(II) и ZrOCl₂ на поверхности с использованием твердофазных фталексонов. Спектроскопическими методами установлен состав образующихся на поверхности комплексов. При рН ≤ 2,0 МТС-СГ

взаимодействует только с $ZrOCl_2$ и $Bi(III)$, однако использование ТР для определения $Bi(III)$ ограничено его недостаточной чувствительностью.

Исследованы конкурентные реакции в системах твердофазные фталексоны и растворы $ZrOCl_2$ с F^- или $C_2O_4^{2-}$ и на этой основе предложено наиболее эффективные индикаторные системы для определения F^- и $C_2O_4^{2-}$. Применение в аналитической практике твердофазного реагента на основании эриохромцианина R, адсорбционно закрепленного на поверхности СГ ограничено низкой стабильностью его при хранении.

Изучено влияние мешающих ионов на степень извлечения исследуемых элементов и величину аналитического сигнала, предложено способы его устранения. На основе проведенных исследований разработаны чувствительные и избирательные сорбционно-спектроскопические и визуальные тест-методики определения $Pb(II)$, $Zn(II)$, $ZrOCl_2$, F^- и $C_2O_4^{2-}$. Методики простые и удобные в исполнении, экспрессные и экономичные. Проведено апробацию методик на природных объектах, биологических жидкостях и пищевых продуктах.

Ключевые слова: твердофазные реагенты, хелатные комплексы, иммобилизация, твердофазная спектрофотометрия, фталексоны, трифенилметановый краситель, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $ZrOCl_2$, F^- и $C_2O_4^{2-}$.

Tsyukalo L. Ye. Phtalexons immobilized on silica surface - solid-phase reagents for sorption-spectroscopic and visual test-determination of $Pb(II)$, $Zn(II)$, F^- and $C_2O_4^{2-}$. – Manuscript.

The thesis for a Candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2006.

The dissertation is devoted to the elaboration of the solid-phase reagents on the base of phtalexons (xylenol orange, methylthymol blue) and triphenylmethane colorant (eriochromcyanine R) on functionalized by trinonyloctadecylammonium of iodine adsorptially loaded on the silica surface and to development on their base sorption-spectroscopic and visual test-determination of $Pb(II)$, $Zn(II)$, $ZrOCl_2$, F^- and $C_2O_4^{2-}$. The conditions of these reagents and its complexes with $Fe(III)$, $Bi(III)$ и $Al(III)$ correspondently immobilization on silica have been optimized. New analytical forms of XO, MTB and ER with optimal for determination of determined elements chemical-analytical characteristics were optimized. The conditions of selective recovery of $Pb(II)$, $Zn(II)$, $ZrOCl_2$ using solid-phase phtalexons were determined. The methods of $C_2O_4^{2-}$ and F^- determination were based on competitive reactions of immobilized MTB and $ZrOCl_2$ with $C_2O_4^{2-}$ or F^- in solution. The influence of foreign ions onto the recovery determined elements and onto the value of analytical signal was investigated. On the base of the investigation the sensitive and selective sorption-spectroscopic and visual test-methods for $Pb(II)$, $Zn(II)$, $C_2O_4^{2-}$ and F^- determination. The procedures are simple, quick and cost-effective. The methods proposed were applied to the analysis of natural objects, biological liquids and foodstuffs.

Keywords: solid-phase reagents, chelate complexes, immobilization, solid-phase spectrophotometry, phtalexons, triphenylmethane colorant, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $ZrOCl_2$, F^- и $C_2O_4^{2-}$.