

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**ЗАПОРОЖЕЦЬ ОЛЬГА АНТОНІВНА**

УДК 541.183: 543.544-414.2: 54-412.2:  
541.49:543.4+543.068.52

**АДСОРБОВАНІ НА КРЕМНЕЗЕМАХ ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ У  
КОМБІНОВАНИХ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ І ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛІЗУ**

02.00.02 - Аналітична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ – 2003



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** При вирішенні ряду задач, зокрема при аналізі об'єктів довкілля, сучасні фізико-хімічні та фізичні методи аналізу не завжди забезпечують надійні результати, що пов'язано з їх недостатньою чутливістю і вибірковістю, впливом матриці об'єкту, необхідністю консервування проби тощо. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є застосування в аналізі нековалентно іммобілізованих на високодисперсних кремнеземах (КЗ) аналітичних реагентів. Підставою для такого твердження є те, що гетерогенізація класичних органічних реагентів дозволяє не тільки покращити їхні хіміко-аналітичні властивості завдяки поєднанню операцій розділення, концентрування та детектування аналітичного відгуку у фазі концентрату, а й отримати готову аналітичну форму, придатну для застосування як в умовах стаціонарної лабораторії, так і безпосередньо на місці відбору проби. До того ж спосіб нековалентної модифікації КЗ вигідно відрізняється від синтетичного простотою та економічністю. Методи аналізу із застосуванням твердофазних аналітичних реагентів (ТР), що не потребують залучення висококваліфікованого персоналу та складного обладнання, є незамінними при проведенні екоаналітичного моніторингу нерівноважних систем.

Аналіз даних літератури свідчить, що при хроматографічному розділенні органічні речовини, молекули яких мають розвинену  $\pi$ -систему і містять донорні атоми, краще утримуються на сорбентах із залишковими ОН-групами. Проте на тлі добре розвинутої за останні роки теорії твердофазних реагентів на основі нековалентно модифікованих обернено-фазових силікагелів та ксерогелів кремнієвої кислоти відсутні систематизовані дані щодо впливу різних чинників на хіміко-аналітичні властивості ТР на основі нефункціоналізованих КЗ. Таким чином, актуальність дослідження визначається необхідністю розробки науково-обґрунтованого підходу до нековалентної іммобілізації аналітичними реагентами гідроксильованих КЗ, а також теоретичних засад та практичних рекомендацій щодо створення ТР із наперед заданими властивостями. Без такого підходу неможливий також керований вплив на метрологічні характеристики твердофазних аналітичних реагентів та цілеспрямований вибір найбільш ефективних систем для вирішення конкретних аналітичних завдань.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до Координаційних планів НДР кафедри: НДР №55 “Розробка екологічно чистих реагентів для впливу на гідрометеорологічні процеси і створення методів аналітичного контролю об'єктів навколишнього середовища” (1990-1991, відповідальний виконавець); №300 “Розробка нових методів аналітичного контролю об'єктів довкілля з використанням реагентів різних класів” (1992-1993, відповідальний виконавець); №97070 “Дослідження аналітичних властивостей твердофазних реагентів на основі силікагелів та ППУ, модифікованих реагентами з різними функціональними групами” (1997-2000); №178 (№ держреєстрації 0193U044496) “Високочутливі сенсорні системи для визначення важких металів та органічних токсикантів у водах різних категорій” (1994-1996, відповідальний виконавець); №01БФ037-09 (№ держреєстрації 0101U002179) “Індикаторні системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скрінінгового контролю якості фармпрепаратів та продуктів харчування” (2001-2005, науковий керівник), грант Державного фонду фундаментальних досліджень (Міністерства України у справах науки і технології)

№97525 (договір № Ф4\1653-97 від 24.10.97, шифр 3.4\128) “Хімізм і природа закріплення комплексних сполук, комплексоутворюючих лігандів, хромофорних і люмінесцентних реагентів на пінополіуретанах та кремнеземних сорбентах” (1997-2000, відповідальний виконавець). Дисертаційна робота була частково підтримана Міжнародною програмою підтримки освіти в області точних наук (ISSEP): Індивідуальний грант ISF (1993), та Соросівський доцент, грант № APU073033 (1997).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розробка теоретичних підходів та практичних рекомендацій щодо гетерогенізації органічних аналітичних реагентів шляхом нековалентної іммобілізації на поверхні КЗ та створення на цій основі комбінованих спектроскопічних і тест-методів (ВТ) аналізу складних об'єктів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

вивчити взаємодію на межі розділу фаз “розчин модифікатора – КЗ” залежно від типу розчинника, природи модифікатора та властивостей матриці;

дослідити протолітичні та комплексоутворюючі властивості адсорбованих на КЗ органічних реагентів та встановити чинники, що впливають на хіміко-аналітичні характеристики розроблених ТР;

на основі встановлених закономірностей та кількісних характеристик гетерофазних індикаторних реакцій розробити методологічні підходи до отримання ТР із наперед заданими властивостями, вибору сорбційних систем та умов і режимів їх найбільш ефективного застосування для розв'язання конкретних аналітичних завдань.

*Об'єкт дослідження:* Нековалентна іммобілізація на кремнеземних сорбентах органічних аналітичних реагентів різних класів.

*Предмет дослідження:* Хіміко-аналітичні властивості органічних реагентів, їх комплексів та іонних асоціатів, адсорбованих на високодисперсних КЗ.

*Методи дослідження:* Адсорбційні методи, ІЧ- та УФ/Вид-спектрофотометрія (СФ), спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), твердофазна спектрофотометрія (ТСФ), атомна абсорбція (ААС), люмінесценція (ЛМ) та хемілюмінесценція (ХЛ), кольориметрія (КМ), ПМР спектроскопія, у тому числі у поєднанні з технікою заморожених водних суспензій високодисперсних адсорбентів, а також кінетичні методи дослідження й методи математичного планування складного експерименту.

**Наукова новизна одержаних результатів.** На основі систематичного дослідження гетерогенізації понад 40 аналітичних органічних реагентів (комплексоутворюючих, хромофорних, Лм та ХЛ) з різним набором електрондонорних атомів, а також комплексів та іонних асоціатів (ІА) встановлені критерії вибору оптимального для їх іммобілізації на поверхні КЗ розчинника, з'ясовані основні чинники, що впливають на міцність утримування та хіміко-аналітичні властивості закріплених реагентів.

Методом ПМР спектроскопії заморожених водних суспензій високодисперсних сорбентів вперше з'ясовано роль водневого зв'язку, електростатичної та дисперсійної взаємодії при нековалентному закріпленні на КЗ довголанцюгових аліфатичних четвертинних амонійних солей (ЧАС) та їхніх іонних асоціатів.

Запропоновано підхід до створення аніонітів та комплексоутворюючих твердофазних реагентів на основі іммобілізованих ІА ЧАС з аніонними кислотно-основними, люмінесцентними та хелатоутворюючими реагентами.

На прикладі 1,10-фенантроліна (Фен) доведено, що іммобілізований на КЗ бідентатний гетероциклічний амін зберігає здатність утворювати моно- та різнолігандні

комплекси, у тому числі зі змішаною координаційною сферою, а також ІА за участю барвників сульфогфталейнового ряду.

Адсорбцією аналітичних реагентів у формі їх внутрішньокмплесних сполук вперше здійснено молекулярне збирання лігандів на поверхні КЗ, при якому реалізуються оптимальні для утворення комплексів складу  $MR_2$  розташування молекул реагенту та орієнтація його комплексоутворюючих груп.

З'ясовані особливості комплексоутворення за участю нековалентно іммобілізованих у різний спосіб лігандів та запропоновані наукові підходи до визначення умовних констант стійкості комплексів різної стехіометрії, які базуються на застосуванні термодинамічних параметрів сорбції та моделі фіксованих полідентатних центрів.

Розроблено методологію застосування швидких реакцій окиснення твердофазних ХЛ реагентів для визначення іонів металів, розчиненого у воді кисню та органічних відновників у режимі проточно-інжекційного та безперервного проточного аналізу.

Розроблено методики нековалентної іммобілізації та одержано понад 20 твердофазних аналітичних реагентів з комплексоутворюючими, іонообмінними та ХЛ властивостями для сорбційно-спектроскопічного (СДВ, ТСФ, ААС, Лм та ХЛ) і тест-визначення (з візуальним та КМ детектуванням аналітичного відгуку) металів, деяких неметалів та органічних речовин в об'єктах природного та техногенного походження.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі експериментальних даних та отриманих кореляційних залежностей сформульовані наукові підходи до прогнозування сорбційних властивостей іммобілізованих на КЗ реагентів та вибору найбільш ефективних для вирішення певної аналітичної задачі ТР. Розроблені методики концентрування, сорбційно-спектроскопічного і ВТ визначення Au(III), Bi(III), Hg(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), Pt(IV), Th(IV), U(VI), аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) з іммобілізованими ЧАС та їхніми ІА; Ag(I) Cu(II), Co(II), Fe(II, III), Zn(II) з іммобілізованим Фен; Ag(I), Au(III), Pd(II) з іммобілізованим ДМАБР; Cd(II), Zn(II) з діамантовим зеленим; Cu(II), Zn(II), Ni(II) та Co(II) з іммобілізованими ТАН та Zn(ТАН)<sub>2</sub>; Ni(II) з іммобілізованими Zn(ПАН)<sub>2</sub> та Zn(ТАН)<sub>2</sub>; Ag(I), Pb(II) з іммобілізованим дитизоном (H<sub>2</sub>Dz); Hg(II) з іммобілізованими H<sub>2</sub>Dz і Zn(HDz)<sub>2</sub>; визначення флуориду у питній воді з іммобілізованим алізарином; сорбційно-СДВ визначення Zr(IV) у сплавах на основі алюмінію з іммобілізованим морином; сорбційно-СДВ (без відокремлення основи) визначення  $\geq 0.0001\%$  Sn(IV) у цинку високої чистоти з іммобілізованим кверцетином; вибіркова щодо іонів калію та плюмбуму сорбційно-СДВ методика визначення Tl(III) у забруднених водах з дициклогексил-18-краун-6. Розроблено аналітичний блок для високочутливого визначення V(IV), Fe(II), розчиненого у воді кисню та органічних відновників (*n*-бензохінону, анальгін) з іммобілізованим люцигенином струменевими ХЛ методами.

Новизна, оригінальність та практична значимість досліджень підтверджена 8 патентами України та 7 авторськими свідоцтвами на винахід.

**Особистий внесок здобувача.** Експериментальні дослідження за темою дисертації, написання наукових статей, підготовка та представлення наукових доповідей на конференціях різного рівня виконувалась автором особисто або за його безпосередньою участю. Частину результатів одержано спільно з аспірантами (Гавер О.М., Смик (Петруньок) Н.І. та Іванько Л.С.), які захистили кандидатські дисертації під керівництвом автора. Експериментальні дослідження проводились також

за участю студентів-дипломників та співробітників н/д теми №01БФ037-09, науковим керівником якої є автор.

У роботах, опублікованих у співавторстві, особиста участь здобувача полягає у постановці задач, плануванні експерименту, обґрунтуванні умов та методології дослідження, обробці, аналізі та узагальненні результатів, формулюванні наукових положень. ПМР спектроскопічні дослідження заморожених водних суспензій КЗ, модифікованих четвертинними амонійними солями, у рамках спільно сформульованої проблеми виконувались д.х.н. Туровим В.В., а гідрофобних сорбентів – к.х.н. Трачевським В.В. Комп'ютерне моделювання взаємодії ЧАС з поверхнею КЗ та математичне планування експерименту здійснювалось за участю к.х.н. Зубенка О.І. В обговоренні ряду отриманих результатів брали участь акад. Пилипенко А.Т., проф. П'ятницький І.В. і проф. Сухан В.В. В монографії Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. "Вода. Индикаторные системы" здобувачем написано розділ 3.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались і обговорювались на Міждержавній конф. "Хімія радіонуклідів і металіонів у природних об'єктах" (Мінськ, 1992), XIII Укр. конф. з неорган. хімії (Ужгород, 1992), XV та XVI Менделєєвських з'їздах із загальн. та прикл. хімії (Мінськ, 1993 та Москва, 1998), XIIIth European Chemistry at Interfaces Conf. (Київ, 1994), XIth ISPPCC Krakow'95 (Краків, Польща, 1995), Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвяченій 100-річчю від дня народження академіка НАН України А.К. Бабка (Київ, 1995), Inter. Congress on Anal. Chem. (Москва, Росія, 1997), Chisa'96, XII Inter.Congress of Chemical and Engineering (Прага, Чеська республіка, 1996), Симпозіуми з адсорбції та хроматографії (Львів, 1997), 28th Annual Int. Symp. on Environ. Anal. Chem. (ISEAC 28) (Женева, Швейцарія, 1998), Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвяченій 90-річчю від дня народження члена-кореспондента НАН України В.А.Назаренка (Ужгород, 1998), Симпозіуми "Новітні наукоємкі функціональні матеріали" у рамках I Всеукр. конф. "Сучасні проблеми неорганічної хімії" (Київ, 1999), Міжнародній конф. "Чистота довкілля у нашому місті" (Львів, 1999), 9Th Annual Meeting of SETAC-Europe (Лейпциг, Німеччина, 1999), Пітсбурзькій конф. з аналіт. хімії та прикладної спектроскопії (Новий Орлеан, США, 2000), San Francisco National Meeting (ACS) (Сан-Франциско, США, 2000), Всеукр. (з міжнародною участю) конф. з аналіт. хімії, присвяченій 100-річчю від дня народження професора М.П.Комаря (Харків, 2000), Першій спільній науковій конф. з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабатьє (Тулуза) (Київ, 2001), 3-й Міжнародній конф. «Хімія високоорганізованих речовин і наукові основи нанотехнології» (С.-Петербург, Росія, 2001), 1-st Black sea basin conference on analytical chemistry (Одеса, 2001), SILICA2001 (Mullhouse, France, 2001), Всерос. симпозіуми "Тест-методи хімічного аналізу" (Москва, Росія, 2001), Всерос. конф. "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 2002), Сесії Наукової ради з проблеми "Аналітична хімія" (Харків, 2002), Inter. Conf. "Functionalized materials: Synthesis, Properties and Application" (Київ, 2002) та щорічних конференціях викладачів та співробітників хімічного факультету Київського університету імені Тараса Шевченка (1997, 1999, 2002).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано у 80 роботах, серед яких розділ у монографії, 50 статей у вітчизняних та зарубіжних наукових журналах (зокрема 3 оглядові), 8 патентів України на винахід, 7 авторських свідоцтв та 14 матеріалів і тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку цитованої літератури (545 посилань) та додатків і містить 191 рисунок та 94 таблиці. Аналіз даних літератури наводиться на початку кожного розділу, а при необхідності і по ходу викладення матеріалу. Загальний обсяг роботи без урахування ілюстрацій і таблиць (52 стор.), списку використаних джерел (44 стор.) і додатків (45 стор.) складає 284 сторінки.

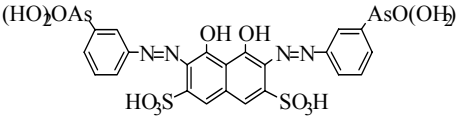
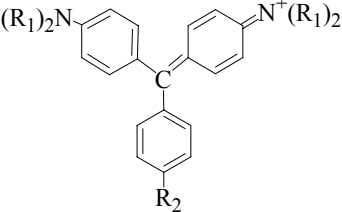
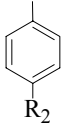
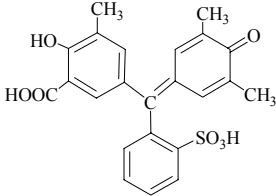
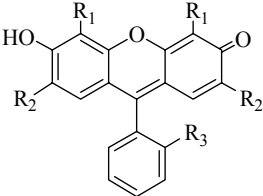
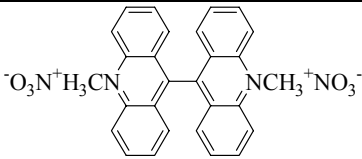
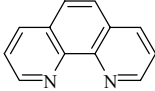
## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Способи іммобілізації аналітичних реагентів на поверхні високодисперсних кремнеземів та методи дослідження твердофазних реагентів

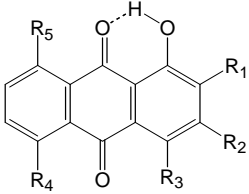
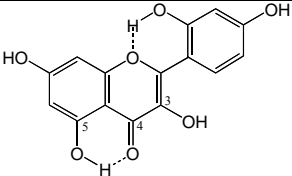
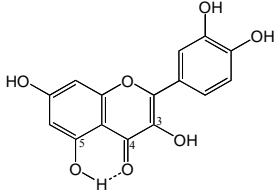
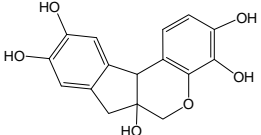
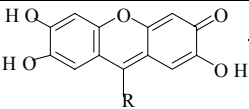
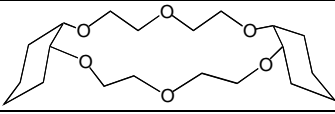
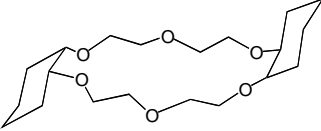
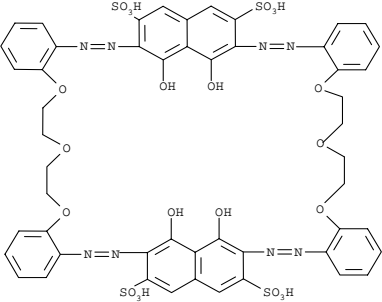
У **першому розділі** на основі критичного огляду літератури та вимог, що висуваються до сорбційно-спектроскопічних і ВТ методів екоаналізу, сформульовано алгоритм вибору матриці, модифікатора і способу його іммобілізації на поверхні. Основні класи досліджених у роботі аналітичних реагентів наведені у табл.1. Мезопоруваті силікагелі були обрані з огляду на більшу (у 4-7 разів) порівняно з широкопоруватими КЗ питому поверхню (табл.2). На прикладі аналітичних реагентів кількох типів досліджено вплив параметрів розчинників різних класів (за Снайдером) на ефективність сорбції. В усіх випадках найкраща кореляція спостерігалась між коефіцієнтом розподілу (lgD) реагенту та його розчинністю. Тому, перевагу віддавали розчинникам з найменшими сольватаційною здатністю та силою взаємодії з ОН-групами поверхні КЗ, враховуючи також суттєвий вплив на природу закріплення модифікатора конкуренції між молекулами розчинника та реагенту за активні адсорбційні центри. При цьому спирались на власні експериментальні дослідження і дані літератури.

Дослідження природи взаємодії на межі розділу фаз “розчин модифікатора – поверхня КЗ” здійснювали методами ІЧ- та ПМР-спектроскопії, які дотепер залишаються найбільш інформативними у цьому плані. Однак застосування ПМР спектроскопії ускладнене накладанням сигналів протонів молекул адсорбованої води та ОН-груп сорбенту. Тому для з'ясування ролі різних типів взаємодії у закріпленні реагентів на КЗ застосували модельні системи на основі більш гідрофобних сорбентів, а також метод ПМР спектроскопії заморожених водних суспензій високодисперсних КЗ. Властивості ТР характеризували методами СДВ, ТСФ, Лм, ХЛ, КМ та стандартної кольорової шкали при детектуванні аналітичного відгуку безпосередньо у фазі концентрату або після елюювання аналіту. При цьому використовували статичний і динамічний (зокрема, проточно-інжекційний та безперервного струменю) режими сорбції та елюювання. Хіміко-аналітичні властивості отриманих ТР були досліджені на прикладі взаємодії з іонами металів: Ag(I), Au(III), Bi(III), Hg(II), Cd(II), Co(II,III), Cu(II), Fe(II,III), Ni(II), Pb(II), Pd(II), Pt(IV), V(IV), Zn(II); полівалентними елементами: Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Tl(I,III), Sn(IV), а також  $UO_2^{2+}$ , флуоридом, розчиненим у воді киснем, АПАР та органічними відновниками.

## Досліджені класи органічних аналітичних реагентів

Назва	Формула	R	Скорочена назва
1	2	3	4
<b>2,7-Бісазопохідні хромотропової кислоти</b>			
Арсеназо III			Арс
<b>Трифенілметанові барвники основного та кислотного типів</b>			
Діамантовий зелений		R <sub>1</sub> = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>2</sub> = -H	ДЗ
Метилловий фіолетовий		R <sub>1</sub> = -CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> = -NHCH <sub>3</sub>	МФ
Еріохромціанін			ЕХЦ
<b>Барвники ксантенового ряду та фталексони</b>			
Флуоресцеїн		R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = -H, R <sub>3</sub> = -COOH	Фл
Бромфеноловий синій		R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = -Br, R <sub>3</sub> = -SO <sub>3</sub> H	БФС
Бромпірогалоловий червоний		R <sub>1</sub> = -OH, R <sub>2</sub> = -Br, R <sub>3</sub> = -SO <sub>3</sub> H	БПЧ
Ксиленоловий оранжевий		R <sub>1</sub> = -CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> = -CH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = -SO <sub>3</sub> H	КО
<b>Четвертинні амонійні солі та аміни</b>			
Дидециламіноетил-β-тридециламонія йодид	(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub> I		ЧАС1
N-метил-N,N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію дийодид	(CH <sub>3</sub> )(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub> I <sub>2</sub>		ЧАС2
Гексадецилгексаметилдіамоній дийодид	(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub> I <sub>2</sub>		ЧАС3
Тетраетиламоній бромід	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr		ЧАС4
Люцигенін			Лс
1,10-Фенантролін			Фен



1	2	3	4
<b>Похідні антрахінону</b>			
1-Гідроксіантрахінон		$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5= -H$	
Алізарин		$R_1= -OH,$ $R_2=R_3=R_4=R_5= -H$	Аліз
1-Гідрокси-2-метилантрахінон		$R_1= -CH_3,$ $R_2=R_3=R_4=R_5= -H$	
Хіналізарин		$R_1=R_4=R_5= -OH,$ $R_2=R_3= -H$	Хіналіз
3-Нітроалізарин		$R_1= -OH, R_2= -NO_2,$ $R_3=R_4=R_5= -H$	
4-Нітроалізарин		$R_1= -OH, R_3= -NO_2,$ $R_2=R_4=R_5= -H$	
3-Аміноалізарин		$R_1= -OH, R_2= -NH_2,$ $R_3=R_4=R_5= -H$	
<b>Флавоноїди та гематоксилін</b>			
5,7,2',4'-Тетрагідрокси-флавонол			Морин
5,7,3',4'-тетрагідрокси-флавонол			Кверцетин
Гематоксилін			
<b>Триоксифлуорони</b>			
Фенілфлуорон		$R= -C_6H_5$	ФФ
Саліцилфлуорон		$R= -C_6H_4OH$	СФ
<b>Краун-етери</b>			
Цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6			ДЦГ18К6
Цис-анти-цис-дициклогексил-18-краун-6			Ізомер Б
Гексаоксадициклоазохром			ГОЦАХ

1	2	3	4
<b>Гетарилазосполуки</b>			
1-(2-Піридилазо)-2-нафтол			ПАН
1-(2-Тіазолілазо)-2-нафтол			ТАН
<b>Сульфуровмісні реагенти</b>			
1,5-Дифенілтіокарбазон (дитизон)			H <sub>2</sub> Dz
4,4'-Біс-(диметиламіно)-тіобензофенон (Тіокетон Міхлера)			ТКМ
<i>n</i> -Диметиламіно-бензиліденроданін			ДМАБР
<b>Нітрозонафтоли</b>			
1-Нітрузо-2-нафтол		R <sub>1</sub> = -NO, R <sub>2</sub> = -OH	НН
2-Нітрузо-1-нафтол		R <sub>1</sub> = -OH, R <sub>2</sub> = -NO	
<b>Кислотно-основні індикатори</b>			
Метилловий оранжевий			МО
2,4,6-Тринітрофенол			Пікр

Таблиця 2

Основні характеристики використаних кремнеземів

Кремнезем	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г	Середній діаметр пор, нм	pH водної суспензії	Основні активні групи на поверхні
Sillard	300	Непоруватий	4.4	-ОН
Silpearl UV 254 (СП)	600	16	4.5	-ОН
Силікагель L 5/40-100/250 (СГ1)	600	8	4.7	-ОН
Силікагель Merck 60 (СГ2)	490	6	7.5	-ОН, -O <sup>-</sup>

### Імобілізовані на кремнеземах нітрогенвмісні органічні реагенти

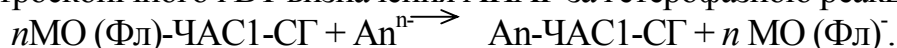
У другому розділі наведені результати дослідження взаємодії довголанцюгових моно- та біс-ЧАС аліфатичної (з різною будовою гідрофільної і гідрофобної частин) та гетероциклічної природи, гетероциклічних хелатоутворюючих амінів та амінотрифенілметанових барвників із КЗ матрицею. Методами ПМР- та ІЧ-спектроскопії встановлено, що міцне закріплення зазначених реагентів обумовлене не лише електростатичною (або диполь-дипольною) взаємодією, а й утворенням водневих зв'язків між донорними атомами молекул модифікатора та ОН-групами поверхні. Суттєву роль відіграє також дисперсійна взаємодія: між молекулами модифікатора і поверхнею (у випадку розвиненої  $\pi$ -системи у молекулі реагенту) та міжмолекулярна (при закріпленні ЧАС). Встановлено, що аніоніти на основі іммобілізованих ЧАС (ЧАС-КЗ) за адсорбційними характеристиками не поступаються полімерним, волокнистим сорбентам та ковалентно модифікованим КЗ (ХМК). Як і інші аніоніти, ЧАС-КЗ можуть бути успішно застосовані для концентрування та відокремлення іонів металів з наступним детектуванням безпосередньо у фазі концентрату методами багатоелементного аналізу. Відсутність власного поглинання матриці сприяє застосуванню їх також у сорбційно-СДВ (ТСФ) і ВТ методах аналізу (табл.3). Суттєвими перевагами таких аніонітів є простий і дешевий спосіб модифікації та ліпші порівняно з полімерними матрицями кінетичні характеристики.

Таблиця 3.

Основні параметри сорбції ацидокомплексів металів ЧАС-СГ  
(Ізотерми сорбції в усіх випадках відносяться до Н-типу)

Іон	Ліганд	Склад комплексу на поверхні	Оптимальне рН	$C_{\text{ліганда}}, \text{ ммоль/л}$	Хемосорбція, $10^{-5} \text{ моль/г}$	$k, 10^4 \text{ л/моль}$
Co(II)	NCS <sup>-</sup>	(ЧАС1 <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	5-7	$\geq 3.0$	4.0	0.18
Cu(II)	NCS <sup>-</sup>	(ЧАС1 <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [Cu(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	5-7	$\geq 3.5$	2.0	0.054
Zn(II)	NCS <sup>-</sup>	(ЧАС1 <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [Zn(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	5-7	$\geq 2.0$	8.0	3.4
Fe(III)	NCS <sup>-</sup>	(ЧАС2 <sup>2+</sup> )Fe(NCS) <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	1.0-2.5	$\geq 500$	2.5	4.3
Bi(III)	Г	(ЧАС1 <sup>+</sup> )[BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	3.0 (Tart <sup>2-</sup> )	$\geq 10$	2.5	4.9
Bi(III)	Г	(ЧАС2 <sup>2+</sup> )[BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>2</sub>	1.0-2.5	$\geq 100$	5.0	5.7
Hg(II)	Г	(ЧАС1 <sup>+</sup> )[HgI <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	4.5-6.0	0.6-1.6	1.9	0.53
Au(III)	Cl <sup>-</sup>	(ЧАС1 <sup>+</sup> )[AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	3.0	0.1	0.4	5.4
Pt(IV)	Cl <sup>-</sup>	(ЧАС1 <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ]	3.0-4.2	0.1	0.5	30
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	(ЧАС2) <sub>2</sub> ArcUO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.0	-	0.5	5.0
Th(IV)	-	(ЧАС2) <sub>2</sub> ArcTh	1.0	-	0.5	10

Модифікацією ЧАС-КЗ аніонними кислотно-основними МО та Пікр та люмінесцентними Фл індикаторами (табл.1) з утворенням на поверхні відповідних ІА отримано новий тип аніонітів. Імобілізовані барвники ефективно обмінюються лише з довголанцюговими органічними аніонами і не взаємодіють з неорганічними та коротколанцюговими органічними аніонами (табл.4). Це покладено в основу спектроскопічного і ВТ визначення АПАР за гетерофазною реакцією:



Інший тип ТР на основі ЧАС-КЗ отримано їх модифікацією комплексоутворюючими реагентами аніонного типу Аліз С, КО, ЕХЦ (табл1). Однак, іммобілізовані у такий спосіб реагенти не відрізняються за чутливістю від своїх аналогів

у розчині, оскільки виграш, що досягається завдяки концентруванню, нівелюється меншою контрастністю гетерофазної реакції. Останній ефект спричинений, насамперед, участю ФАУ реагентів у їх закріпленні на поверхні КЗ. У випадку модифікаторів, контрастність реакцій яких висока, а комплексоутворення відбувається у кислому середовищі (комплекси характеризуються високою стійкістю), згадані вище ефекти проявляються у меншій мірі. Таким вимогам якнайкраще відповідає арсеназо-III (Арс). В інших випадках зменшення впливу поверхні досягається іммобілізацією реагентів у формі їх комплексних сполук.

Таблиця 4.

Умовні константи обміну МО (I) та Фл (II) з неорганічними та органічними аніонами на поверхні ЧАС1-СГ. Ємність за МО та Фл, ммоль/г: 0.05 та 0.02.

pH: 6.0 (I) та 8.0 (II).  $K_{об} = \frac{[МО(Фл)]^n}{[An^{n-}]}$ , де  $[An^{n-}] = C_{An} - [МО(Фл)]$

Неорганічний аніон	pK <sub>об</sub>		Органічний аніон	pK <sub>об</sub>	
	I	II		I	II
Cl <sup>-</sup>	4.0	4.0	Ацетат	5.0	3.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.4	3.4	Тартрат	9.6	9.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.8	3.0	Цитрат	10	14
SCN <sup>-</sup>	1.5	1.8	ЕДТА	13	14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13	9.8	Додецилсульфат	0.75	1.5

ЧАС гетероциклічної природи та аміотрифенілметанові барвники завдяки наявності поряд з четвертинним атомом Нітрогену ще й розвиненої π-системи ефективно закріплюються на поверхні КЗ навіть при адсорбції з водних розчинів. При цьому на міцність закріплення позитивно впливає планарна будова молекули модифікатора. Так, іммобілізований у такий спосіб люцигенін десорбується з поверхні лише у лужному середовищі і не вимивається іншими електролітами, що дає змогу використовувати його як твердофазний ХЛ реагент, придатний для застосування у швидких реакціях за умов проточного режиму. Така схема забезпечує поряд з високою чутливістю можливість регенерації ТР безпосередньо у потоці, що сприяє автоматизації аналізу.

При взаємодії аміотрифенілметанових барвників з поверхнею КЗ відбувається компенсація додатнього заряду атому Нітрогену у молекулі модифікатора, тому здатність до утворення ІА з ацидокомплексами металів зменшується. Значний "фон", обумовлений власним поглинанням барвника на поверхні, обмежує можливості його застосування у СДВ, ТСФ та ВТ методах. Кращі результати досягаються при поєднанні сорбційного концентрування ІА немодифікованим КЗ з наступним їх ААС детектуванням в елюаті.

Фен після закріплення на КЗ зберігає здатність утворювати моно- та різнолігандні комплекси з іонами металів (у тому числі зі змішаною координаційною сферою) та ІА за участю барвників сульфоталейнового ряду (табл.5). Збільшення чутливості реакцій іммобілізованого Фен порівняно з аналогом у розчині досягається завдяки високим коефіцієнтам концентрування. Підвищення вибіркової спричинено двома основними факторами. По-перше, ефективність вилучення іонів металів корелює зі стійкістю комплексів з еквімолярним співвідношенням М:Фен. З іншого боку, при переході від гомогенної (за умов надлишку ліганду) до гетерогенної реакції зростає вплив гідролізу.

Так, наприклад, визначенню Ag(I) у формі ІА з Фен і БФС (БПЧ) при рН>7 не заважають іони інших металів.

Таблиця 5.

Основні параметри сорбції іонів металів Фен-СГ та СГ ( $a_{\text{Фен}} = 0.20$  та  $0.02^*$  ммоль/Г)

Іон металу	Сорбент	Склад комплексу	Тип ізотерми	$a_{\text{max}}$ , ммоль/л	$k$ , $10^4$ л/моль
Fe(II)	Фен-СГ*	Fe(Фен)H <sub>2</sub> Cit	H	0.022	23
Fe(II)	СГ (Фен)	Fe(Фен) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	H2	0.11	8.6
Cu(II)	Фен-СГ(NH <sub>3</sub> )	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Фен) <sup>2+</sup>	S2	0.19	-
Cu(II)	СГ(NH <sub>3</sub> )	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> , n=2-4	S2	0.05	-
Ag(I)	Фен-СГ	Ag(Фен) <sup>+</sup>	H2	0.19	17.1
Ag(I)	Фен-СГ(БФС)	Ag(Фен) <sup>+</sup> HR <sup>-</sup> , [Ag(Фен)] <sup>2+</sup> R <sup>2-</sup>	L2	0.20	1.5
Ag(I)	Фен-СГ (БПЧ)	[Ag(Фен)] <sup>2+</sup> R <sup>2-</sup>	H2	0.22	9.7
Zn(II)	Фен-СГ(БФС)	[Zn(Фен)] <sup>2+</sup> R <sup>2-</sup>	L1	0.0047	82
Cd(II)	Фен-СГ(БФС)	[Cd(Фен)] <sup>2+</sup> R <sup>2-</sup>	L1	0.0042	31

Отримані результати свідчать про перспективність застосування в аналізі аніонообмінників, ХЛ та комплексоутворюючих ТР на основі іммобілізованих на КЗ нітрогенвмісних органічних реагентів, їхніх комплексних сполук та іонних асоціатів.

#### Комплексоутворюючі КЗ на основі іммобілізованих оксигенвмісних реагентів

У третьому розділі наведено результати дослідження (табл.6) впливу полярності поверхні, природи міжфазної взаємодії, будови молекул модифікатора (на прикладі похідних антрахінону, флавоноїдів, триоксифенілфлуоронів та краун-етерів) та міцності

Таблиця 6.

Основні параметри сорбції оксигенвмісних реагентів немодифікованими КЗ та сполук деяких полівалентних елементів модифікованими КЗ

Адсорбат	Матриця	Розчинник	Тип ізотерми	$k$ , $10^4$ л/моль
Аліз	СГ1	Ацетон:гексан (1:4)	S	-
		Толуол	S	-
	СГ2	Ацетон:гексан (1:4)	L	3.4
		Толуол	L	0.98
Хіналіз	СГ2	Ацетон:гексан (1:4)	L	20
Морин	СГ1	Бутанол	L	3.8
		Ацетон:гексан (1:4)	S	-
Кверцетин	СГ1	Бутанол	S	-
		Ацетон:гексан (1:4)	C	-
ФФ	СГ1	Ацетон:гексан (1:4)	L	150
ДЦГ18К6	СГ1	Хлороформ	L	5.6
ГОЦАХ	ЧАС1-СГ1	Вода, рН=5-6	H	-
Zr(IV) і Hf(IV)	Аліз-СГ1	Вода (рН=1.0)	S	-
Zr(IV)	Морин-СГ1a	Вода (рН=1.0)	L	2.3
Sn(IV)	Кверцетин-СГ1a	Вода (СГ, рН=2.0)	H	-
Tl(III)	ДЦГ18К6-СГ1	Вода (Br <sup>-</sup> , рН=3.0)	S	-

його закріплення на протолітичні, комплексоутворюючі властивості ТР, а також метрологічні характеристики відповідних гетерофазних реакцій.

Відомо, що при ковалентному закріпленні на КЗ основність амінів та гетероциклів знижується, а  $pK_a$  карбонових кислот та амфолітів не змінюється. Протолітичні властивості нековалентно іммобілізованих реагентів досліджено у меншій мірі, що спричинено, насамперед, меншою стійкістю їх до дії кислот і основ. Зручною модельною сполукою, з огляду на міцне утримування на поверхні, суттєву відмінність констант дисоціації окремих гідроксогруп і спектральних характеристик протолітичних форм, виявився Аліз (табл.1.). Встановлено, що іммобілізація його на КЗ призводить до підвищення кислотних властивостей, причому ефект підсилюється симбатно зростанню полярності поверхні (табл.2, рис.1). Зменшення  $pK_a^1$  реагенту при іммобілізації призводить до відповідного зниження оптимального рН комплексоутворення. У випадку гетерогенних реакцій за участю схильних до гідролізу елементів цей фактор має особливо важливе значення, оскільки діапазон рН визначення цих елементів обмежений не стільки  $pK_a$  модифікатора, скільки значенням рН початку їх гідролізу (рис.2).

Іншою важливою характеристикою ТР є міцність утримування модифікатора на поверхні. Дослідження сорбції оксигенвмісних реагентів КЗ різної полярності з розчинників різної природи (табл.6) показали, що характер закріплення реагенту залежить від типу активних груп поверхні. Висока полярність поверхні з одного боку та жорстка і планарна будова молекули модифікатора з іншого сприяють міцнішому закріпленню реагенту. У випадку паралельного розташування на поверхні модифікатор утримується як за рахунок  $\pi$ - $\pi$ -взаємодії, так і завдяки утворенню водневого зв'язку між

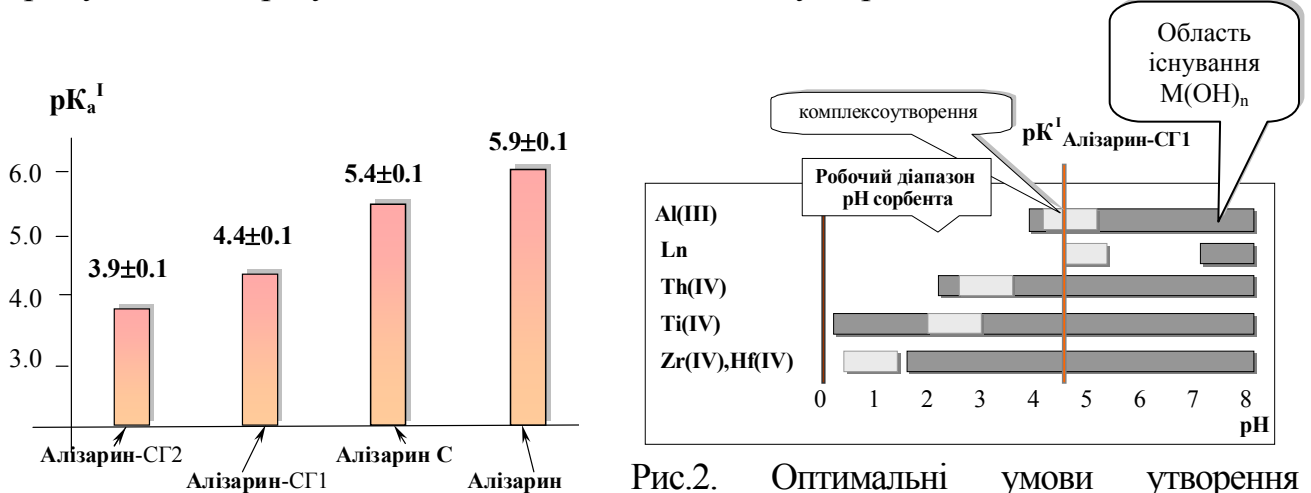


Рис.2. Оптимальні умови утворення комплексів металів з Аліз та області існування їх гідроксокомплексів

Рис.1. Вплив поверхні на протолітичні властивості Аліз

його ФАУ та ОН-групами поверхні. Більша кількість гідроксогруп у молекулі модифікатора та вища їх кислотність сприяють міцнішому закріпленню реагенту на КЗ (рис.3). Вдале поєднання цих факторів реалізується при іммобілізації похідних антрахінону на СГ2 (табл.6, рис.3). Однак при такому закріпленні відбувається сильна поляризація молекул модифікатора у моношарі, яка спричиняє появу довгохвильового максимуму і, врешті-решт, призводить до зниження контрастності та, відповідно, чутливості гетерофазних реакцій.

Іншим негативним наслідком закріплення реагенту за участю ФАУ є те, що комплексоутворення супроводжується десорбцією модифікатора з поверхні. Так, жорстка структура молекули ФФ (табл.1) сприяє міцному його закріпленню (рис.4). Однак при взаємодії іммобілізованого реагенту з іонами металів, що координуються до ортооксикарбонільного чи ортодифенольного угруповань, відбувається суттєве елюювання модифікатору з поверхні. Інша картина спостерігається у випадку менш міцно закріпленого кверцетину (рис.4). Наявність конформерів та воднево-зв'язаного ортодифенольного угруповання сприяє, вірогідно, такій орієнтації його молекул на поверхні, за якої це ФАУ залишається доступним для іонів металів. Дійсно, при взаємодії Кверцетин-СГ1 зі Sn(IV), що координується саме до цього угруповання, десорбція реагенту не відбувається.

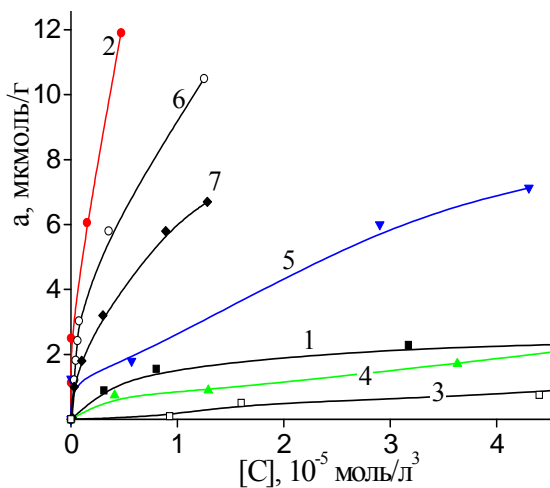


Рис.3. Ізотерми сорбції 3-аміноалізарину (1), 3-нітроалізарину (2), 1-гідроксіантрахінону (3), 1-гідрокси-2-метилантрахінону (4), Аліз (5), 4-нітроалізарину (6) та Хіналіз (7) на СГ2

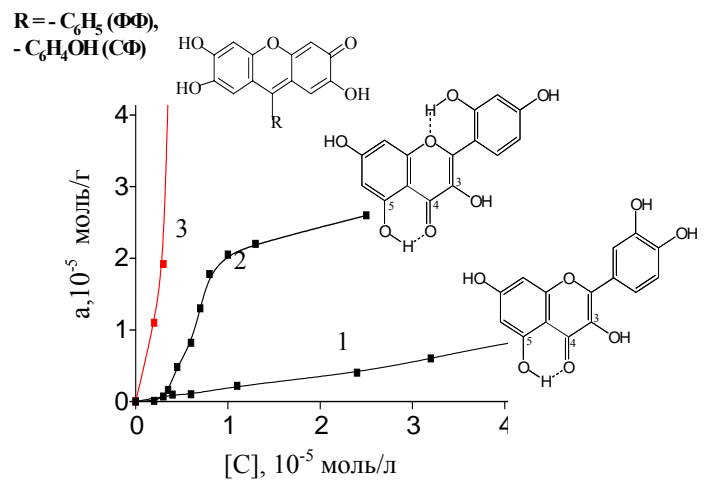


Рис.4. Ізотерми сорбції кверцетину (1), морину (2) та ФФ (3) на СГ1 з ацетано-гексанових розчинів

Отже, міцне утримання модифікатора на КЗ є необхідною, але не достатньою умовою отримання ТР із задовільними хіміко-аналітичними характеристиками. У випадку Аліз та морину ліпші властивості притаманні реагентам, закріпленим у формі полімолекулярних часток на менш полярному СГ1 (табл.6). Морин-СГ1 вибірково реагує з Zr(IV) при рН=1.0. Аліз-СГ1 взаємодіє з Zr(IV) лише за умов утворення полімерних оксокатіонів (ізотерма S-типу), що спричиняє невисоку чутливість гетерофазної реакції та вузький діапазон лінійності градуувального графіка. Ліпшими у цьому плані мали б бути його 3- та 4-нітропохідні, перші константи дисоціації яких відповідно на 4 і 2 порядки вищі. Проте, застосування цих реагентів обмежене через низьку контрастність їх індикаторних реакцій. Отже, іммобілізовані Аліз та його похідні виявились недостатньо чутливими ТР на іони металів. Однак висока контрастність та вибірковість реакції Аліз-СГ1 з Zr(IV) сприяє її застосуванню для визначення F<sup>-</sup> за конкурентною реакцією:  $Zr(OH)_3F(v) + \overline{HR} \rightleftharpoons \overline{Zr(OH)_3R} + HF(v)$ . Більша порівняно з розчином вибірковість визначення флуориду досягається завдяки зниженню рН комплексоутворення, а нижча межа виявлення (МВ) – концентруванню продукту реакції.

У випадку краун-етерів (КЕ) закріплення на поверхні призводить до принципової зміни комплексоутворюючої здатності реагенту. Так, іммобілізований ГОЦАХ втрачає

здатність взаємодіяти з Pb(II), а ДЦГ18К6 (табл.1) не реагує з катіонами, діаметр яких у найбільшій мірі відповідає розмірам порожнини макроциклу ( $K^+$ ,  $Pb^{2+}$  і  $Tl^+$ ), однак кількісно вилучає талій (III) з бромідних розчинів з утворенням на поверхні ІА із співвідношенням компонентів КЕ :  $HTlBr_4$  від 1:1 до 1:4. Подібна зміна комплексуючих властивостей макроциклу при його іммобілізації, вірогідно, є наслідком деформації порожнини та збільшення конформаційної жорсткості молекули, обумовлених взаємодією донорних атомів Оксигену КЕ з активними адсорбційними центрами поверхні. Координація чотирьох іонів  $TlBr_4^-$  до однієї молекули адсорбованого ДЦГ18К6 можлива у випадку трицентрового закріплення молекули КЕ, при якому три з шести атомів Оксигену макроциклу взаємодіють з ОН-групами поверхні КЗ, а один іон гідрогену включений у його порожнину. Це узгоджується з даними літератури стосовно полімерних краун-етерів та N-вмісних макроциклів.

На основі встановлених закономірностей розроблені нові аналітичні форми оксигенвмісних органічних реагентів, кращі метрологічні характеристики яких обумовлені високими коефіцієнтами концентрування, більшою кислотністю іммобілізованих реагентів, а також зростанням ролі гідролізу за відсутності “надлишку” реагенту в умовах гетерогенної реакції.

#### Іммобілізація гетарилазонафтолів та їх комплексних сполук

У четвертому розділі наведені результати дослідження впливу гетерогенізації гетарилазосполук (ГАС) на їхні хіміко-аналітичні властивості. Серед нерозчинних у воді представників цього класу найбільш важливими є ПАН і ТАН (табл.1). ПАН ефективно вилучається КЗ з ацетоно-гексанового розчину (табл.7). Але адсорбований на КЗ ПАН, як і закріплений в інший спосіб (імпрегнування, адсорбція, золь-гель технологія) на сорбентах іншої природи (полімерна матриця, гідрофобізований КЗ, ксерогель кремнієвої кислоти), зберігає властивості групового реагенту.

Таблиця 7.

Параметри сорбції ГАС та їх комплексів на КЗ

Реагент	КЗ	Тип ізотерми	$a_{max}$ (хемосорбція), мкмоль/г
ПАН	СГ2	H	6.7 (3.5)
ПАН*	СП	L	0.4
$Zn(ПАН)_2$	СГ1	L	7.5
ТАН	СП	H3	69 (1.0)
ТАН	СГ2	H3	58 (2.0)
$Zn(ТАН)_2^{**}$	Sillard	H4	40 (0.25)
$Zn(ТАН)_2^{**}$	СГ2	H3	50(2.0)
$Zn(ТАН)_2^{**}$	СП	H3	48(1.0)

Гексан, \*ацетон:гексан (1:49),

\*\*хлороформ:гексан (1:9)

Більша вибірковість, як і у випадку гідрофобних Силасорбу  $S_{18}$  і Сепарону  $S_{18}$ , досягається при сорбції на КЗ іонів металів у формі їх гетарилазонафтолатів. Із слабкокислого та нейтрального розчинів КЗ, який є слабким катіоном, кількісно вилучає лише ті іони металів, які утворюють з ПАН у розчині комплексні катіони ( $Fe(III)$  і  $Co(III)$ ), різнолігандні або лабільні комплекси ( $Cu(II)$ ). Ефективність сорбції при цьому корелює зі стійкістю комплексів у розчині. Вибірковість визначення Кобальту, наприклад, досягається тим, що при обробці концентрату 0.5 М розчином  $HCl$  з поверхні десорбуються всі інші перехідні метали. Аналітичний відгук вилученого  $Co(II)$  може



бути вимірний методами СДВ (ТСФ) безпосередньо у фазі сорбенту, або ААС після елюювання металу сумішшю 6.0 М НСІ і ацетону (1:1). ТАН та його хелати ліпше, ніж піридинові аналоги, утримуються КЗ. Ефективність сорбції ТАН корелює з його розчинністю, а максимальна ємність сорбенту, що досягається експериментально, пропорційна питомій площі поверхні КЗ ( $a_{\max}(\text{мкмоль/г}) = (14.6 \pm 0.2) + (90.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \cdot S(\text{м}^2/\text{г})$ ,  $r=0.9999$ ) і не залежить від наявності та розміру пор. Кращими матрицями для іммобілізації ТАН з огляду на велику питому площу поверхні, високу швидкість седиментації та задовільні спектроскопічні характеристики (відносно низький коефіцієнт розсіювання обумовлений малим розміром часток і однорідністю зерніння) виявились СП та СГ2.

Спираючись на результати спектроскопічних досліджень (ІЧ-, СДВ, УФ/Вид) і дані літератури стосовно адсорбції на КЗ сполук з розвиненою системою кон'югованих зв'язків, можна припустити, що у закріпленні ТАН, поряд з іншими типами взаємодії, суттєву роль відіграють водневі зв'язки між донорними атомами реагенту і ОН-групами

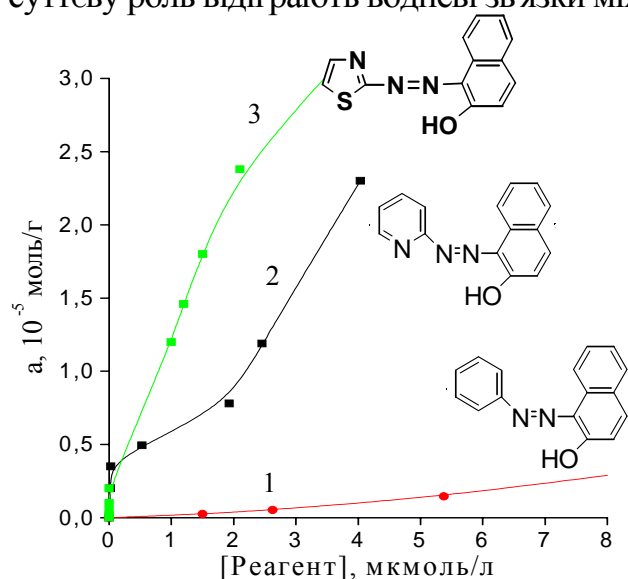


Рис.5. Ізотерми сорбції 1-бензилазо-2-нафтолу (1), ПАН(2), і ТАН (3) з гексанових розчинів на СГ2

З іммобілізованим ТАН при концентрації  $< 0.1$  ммоль/л взаємодіють лише Со(II), Zn(II) та Cu(II), утворюючи комплекси з еквімолярним співвідношенням компонентів. Кобальт реагує у ступені окиснення 2+. Однак при висушуванні сорбенту відбувається його окиснення до Со(III). Цьому сприяють два основні фактори – більша стійкість комплексів Кобальту у вищому ступені окиснення та поява поверхні розділу фаз “іммобілізований на СГ комплекс Со(II) - повітря”. Зміни спектральних характеристик сорбенту при його висушуванні (табл.8) дозволяють звести до мінімуму заважаючий вплив з боку Cu(II) і Zn(II). Вибірковість визначення Cu(II) досягається проведенням сорбції з хлоридних розчинів. Оскільки за таких умов на поверхні утворюється більш стійкий різнолігандний комплекс, Cu(II) кількісно вилучається з більш кислого розчину (табл.8) та при ємності КЗ за ТАН ( $a_{\text{TAN}} \geq 2.5$  мкмоль/г), на порядок меншій порівняно з оптимальним значенням для Со(II) і Zn(II).

поверхні. Наведені на рис.5 результати підтверджують участь Нітрогену тіазольного кільця ТАН, який, згідно даних літератури, утворює міцніші, порівняно з гетероатомом піридинового циклу, водневі зв'язки.

При іммобілізації ТАН кислотність його ОН-групи практично не змінюється. Вірогідно, це зумовлено тим, що зниження основності Нітрогену гетероциклу під дією поверхні, призводить до симбатного зростання  $pK_a^{\text{OH}}$ :  $pK_a^{\text{OH}} = (9.43 \pm 0.02) - (0.39 \pm 0.03)pK_a^{\text{NH}}$  (рівняння отримано на основі даних літератури для похідних ТАН).

Умови вилучення і детектування іонів металів іммобілізованими ГАС та гетарилазонафтолатами цинку

Іон	ТР	Склад комплексу	$\lambda_{\max} (\Delta\lambda)$ , нм	pH	$\tau$ , хв	$D_{\max}$ , л/г
Cu(II)	ТАН-СГ1	CuClТАН	590 (100)	3.5-4.5	30	25
	ТАН <sub>2</sub> -СГ2	Cu(ТАН) <sub>2</sub>	550 (60)	4.8-5.0	1.0	1.6
Zn(II)	ТАН-СП	ZnТАН	535, 580 (90)	5.8-6.2	10	25
	ТАН <sub>2</sub> -СГ2	Zn(ТАН) <sub>2</sub>	535, 580 (90)	6.0	2.5	-
Co(II)	ТАН-СГ2(СП)	Co(II)ТАН	590-610 (110)	3.8-4.6	20	25
	ТАН-СГ2(СП)	Co(III)ТАН	660 (160)	3.8-4.6	20	25
Ni(II)	Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2	Ni(ТАН) <sub>2</sub>	565 (75)	4-5	0.5	1.0
	Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СГ1	Ni(ПАН) <sub>2</sub>	530, 565	3.8-4.2	10	3.75

Отже, високі коефіцієнти розподілу та контрастність гетерогенних реакцій (табл.8) обумовлюють високу чутливість визначення Co(II), Zn(II) та Cu(II). Вибірковість щодо кожного з іонів досягається варіюванням pH розчину, ємності сорбенту за модифікатором, тривалості контакту фаз, а у випадку Кобальту - ще й вимірюванням поглинання сорбенту у довгохвильовій області спектру.

Перехід від емпіричного до науково обґрунтованого підходу до створення нових ТР з наперед заданими властивостями передбачає наявність кількісних характеристик реакцій комплексоутворення за їх участю. Цій проблемі присвячена невелика кількість публікацій, що пов'язано як з відсутністю єдиної точки зору щодо методології дослідження комплексоутворення на поверхні нековалентно модифікованих сорбентів, так і з принциповою різницею між реакціями іону металу у гомогенному середовищі та у фазі сорбенту. Нами досліджено взаємодію іонів металів з адсорбованими ГАС (НР) у статичному режимі методом обмеженого об'єму за умов сталої іонної сили. Рівняння для розрахунку та значення умовних констант стійкості комплексів металів з іммобілізованими реагентами наведені у табл. 9 і 10 відповідно. Видно, що при переході від гомогенного середовища до фази сорбенту ряд стійкості комплексів металів з ТАН (Co < Zn < Cu) дещо змінюється і набуває вигляду Zn < Co < Cu. Це, очевидно, спричинено окисненням Co(II) на поверхні сорбенту до Co(III).

Кількісна сорбція іонів металів ( $p[M] \geq 6$ ) іммобілізованими ГАС у межах лінійності градуовального графіка (області Генрі на ізотермі) досягається за умов утворення моно- та різнолігандних комплексів металів, стійкість яких вдовольняє вимогам:  $\lg \bar{\beta}_1 \geq p[M] + pK_a + \lg \Phi - pH$  та  $\lg \bar{\beta}_{11} \geq p[M] + p[X] + pK_a + \lg \Phi - \lg \beta_1^x - pH$  (табл.9).

Так, наприклад, ТАН-СГ ( $pK_a = 9.1$ ) кількісно вилучатимуться іони, для яких  $\lg \bar{\beta}_1 \geq 10 + \lg \Phi$ . З рис.6 видно, що при pH=5.0 цьому критерію ( $\lg \bar{\beta}_1 \geq 10$ ) відповідають лише Co(II), Zn(II) та Cu(II) ( $\Phi = 1.0$ ). З огляду на це зрозумілі причини зростання ролі гідролізу при переході від гомогенної до гетерогенної реакції та меншої вибіркової іммобілізованого ПАН, комплекси якого стійкіші порівняно з ТАН. Оскільки умовні константи стійкості комплексів металів з іммобілізованими ГАС мало відрізняються від констант стійкості їхніх аналогів у розчині (табл.10), отримані рівняння дозволяють

Таблиця 9.

Рівняння для розрахунку умовних констант стійкості комплексів металів з іммобілізованими реагентами

Рівновага на межі розділу фаз (метал)	Вираз умовної константи стійкості комплексу металу з іммобілізованим реагентом	Рівняння для розрахунку константи з	
		даних ізотерми сорбції	значення рН 50%-ної сорбції
$M^{n+} + \overline{HR} \leftrightarrow \overline{MR^{(n-1)+}} + H^+$ (Zn, Co, Ag)	$\overline{\beta}_1 = \frac{[\overline{MR^{(n-1)+}}]}{[M^{n+}] \cdot [R^-]} = \frac{[\overline{MR^{(n-1)+}}] \cdot [H^+]}{[M^{n+}] \cdot [\overline{HR}] \cdot K_a}$	$\overline{\beta}_1 = \frac{a_i \cdot a_{H^+} \cdot \Phi}{C \cdot (a_{\max} - a_i) \cdot K_a}$	$\overline{\beta}_1 = \frac{a_{H^+} \cdot \Phi}{C_{50} \cdot K_a}$
$CuCl^+ + \overline{HR} \leftrightarrow \overline{CuClR} + H^+$	$\overline{\beta}_{11} = \frac{[\overline{CuClR}] \cdot [H^+]}{[CuCl^+] \cdot [\overline{HR}] \cdot K_a}$	$\overline{\beta}_{11} = \frac{a_i \cdot a_{H^+} \cdot \Phi}{C \cdot \beta_1^{Cl} \cdot [Cl^-] \cdot (a_{\max} - a_i) \cdot K_a}$	$\overline{\beta}_{11} = \frac{a_{H^+} \cdot \Phi}{C_{50} \cdot \beta_1^{Cl} \cdot [Cl^-] \cdot K_a}$
$M^{2+} + (\overline{HR})_2 \leftrightarrow \overline{MR_2} + 2H^+$ (Cu, Hg, Ni, Zn)	$\beta_1^2 = \frac{[\overline{MR_2}]}{[M^{2+}] \cdot [R_2^{2-}]} = \frac{[M] \cdot [H^+]^2}{[M^{2+}] \cdot [(\overline{HR})_2] \cdot K_{2H}}$ де $K_{2H} = K_a^2$	$\beta_1^2 = \frac{a_i \cdot a_{H^+}^2 \cdot \Phi}{C \cdot (a_{\max} - a_i) \cdot K_a^2}$	$\beta_1^2 = \frac{a_{H^+}^2 \cdot \Phi}{C_{50} \cdot K_a^2}$

17

Таблиця 10.

Концентраційні константи стійкості (л/моль) комплексів металів у розчині та на поверхні, розраховані з ізотерм сорбції (I) та за рН<sub>50</sub> (II) (n=15, P=0.95)

Іон	Реагент	I, моль/л	lg β <sub>1</sub> (*lgβ <sub>11</sub> , **lgβ <sub>1</sub> <sup>2</sup> )		
			на поверхні		у розчині
			I	II	
CuCl <sup>+</sup> *	ТАН	0.5	12.0±0.1	12.1±0.3	Дані відсутні
Zn <sup>2+</sup>	ТАН	0.001	9.7±0.1	9.7±0.2	9.9
Co <sup>2+</sup>	ТАН	0.001	11.3±0.1	10.9±0.3	9.5
Cu <sup>2+</sup>	ТАН	0.001	11.3±0.1	11.4±0.3	10.9
Zn <sup>2+</sup> **	ТАН <sub>2</sub>	0.001	Не визначали	11.9	17.2÷19.7
Cu <sup>2+</sup> **	ТАН <sub>2</sub>	0.001	Не визначали	15.1	21.9÷22.5
Ni <sup>2+</sup> **	ТАН <sub>2</sub>	0.001	Не визначали	16.9	22.0
Ag <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> Dz	0.1	8.2±0.1	Не визначали	7.6
Hg <sup>2+</sup> **	(H <sub>2</sub> Dz) <sub>2</sub>	1.0	15.6±0.1	Не визначали	20.7

Таблиця 11.

Основні параметри сорбції S,N-вмісних органічних реагентів

Модифікатор	Матриця	Розчинник	Тип ізотерми	a <sub>max</sub> , мкмоль/г	Діапазон рН
H <sub>2</sub> Dz	СГ1	Гексан	S	40	0-9
H <sub>2</sub> Dz	СП	Гексан	S	46	0-9
Zn(HDz) <sub>2</sub>	СГ1	Хлороформ: гексан=1:9	H3	11.8	≤3.5
ТКМ*	СГ1	Ацетон: гексан=1:4	S	10	2-8
ДМАБР	СГ1	Гексан	L	0.6	0-5

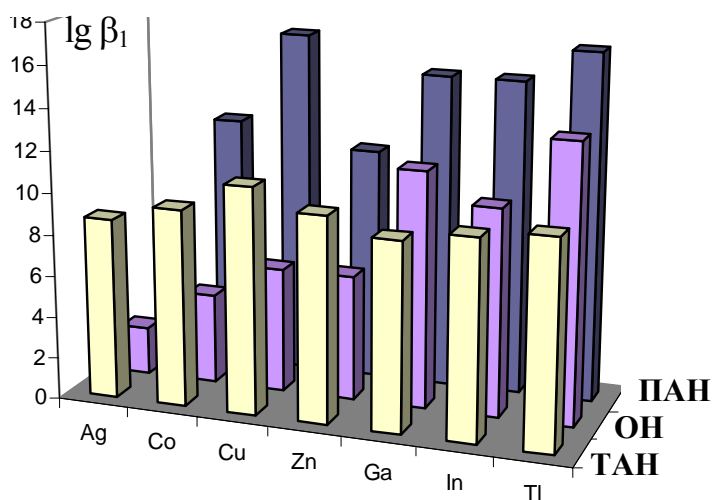


Рис.6. Співставлення констант ( $\lg \beta_1$ ) стійкості комплексів металів з ТАН, ПАН і ОН

не тільки прогнозувати, а й скеровувати властивості ТР, спираючись при цьому на довідникові дані.

Органофільні гетарилазонафтолати двозарядних іонів металів складу  $MR_2$  стійкіші та інтенсивніше забарвлені, а також менш розчинні у воді, ніж комплекси найпростішої стехіометрії. Отже вони у більшій мірі відповідають вимогам, що висуваються до гетерофазних індикаторних реакцій. Адсорбцією ГАС на поверхні КЗ не вдається отримати ТР, які б

утворювали комплекси такої стехіометрії. Це спричинено віддаленістю молекул на поверхні одна від одної та непевною орієнтацією комплексоутворюючих груп іммобілізованого реагенту. Оптимальні для утворення на поверхні комплексів  $MR_2$  розташування та орієнтація молекул модифікатора були реалізовані методом молекулярного збирання ліганду на поверхні, що полягав у закріпленні реагенту у формі його хелату зазначеної стехіометрії. Як модифікатори були обрані піридил- та тіазолілазонафтолати цинку (II). Більше значення константи адсорбції  $Zn(ПАН)_2$  порівняно з ПАН (відповідно,  $10^4$  л/моль: 36 і 9.1) добре узгоджується з рядами їх утримування сорбентами, що містять активні ОН-групи. У водних розчинах з  $pH < 4.5$  іммобілізований на поверхні комплекс руйнується:  $Zn(ПАН)_2 + 2H^+ \leftrightarrow 2(ПАН) + Zn^{2+}$ .

З іммобілізованим  $Zn(ПАН)_2$  у реакцію заміщення вступають лише іони  $Co(II, III)$ ,  $Cu(II)$  та  $Ni(II)$ . Втім  $Cu$  і  $Co$  вилучаються лише на 50 і 60% відповідно. Сорбція цих іонів характеризується ізотермою S-типу, що свідчить про низьку спорідненість зазначених металів до поверхні  $Zn(ПАН)_2$ -СГ1. У випадку Купруму це може бути пов'язано з невисокою стабільністю  $Cu(ПАН)_2$ .  $Ni(II)$  кількісно ( $\geq 93\%$ ) вилучається при  $pH$  3.8-4.2 (ізотерма сорбції L-типу). Ідентичність спектрів поглинання комплексу  $Ni(ПАН)_2$  і спектру відбиття модифікованого СГ1, обробленого розчином солі  $Ni(II)$ , свідчить на користь утворення на поверхні комплексу саме такої стехіометрії. З огляду на високу контрастність реакції на поверхні (табл.8) та досить високу вибірковість,  $Zn(ПАН)_2$ -СГ1 можна вважати перспективним для визначення мікрокількостей  $Ni(II)$ .

Комплекси ТАН характеризуються більшою спорідненістю до КЗ та вищими молярними коефіцієнтами поглинання порівняно з піридилазонафтолатами (табл.8). Найбільш стійкі тіазолілазонафтолати у розчині утворюють  $Cu(II)$  та  $Ni(II)$ . Ізотерми їх сорбції мають L3-форму, що свідчить про утворення на поверхні комплексів різної стехіометрії, а саме  $MR_2$  (при низькій концентрації металу у розчині) та  $MR$  (при високій). Застосування обмінної сорбції при вилученні  $Cu(II)$  обмежено неповним руйнуванням комплексу-модифікатора (75%) за оптимальних умов комплексоутворення ( $pH=5.0$ ) та невисокою контрастністю реакції. Більш доцільним у цьому випадку є використання сорбенту після елюювання  $Zn(II)$  з його поверхні дією кислоти ( $ТАН_2$ -СГ2). Принцип обмінної сорбції може бути застосований при визначенні  $Ni(II)$  завдяки

вищій контрастності його реакції з ТАН (табл.8). При використанні  $Zn(ТАН)_2-СГ2$  швидкість вилучення  $Ni(II)$  зростає у 20, а  $Cu(II)$  – у 30 разів порівняно з  $Zn(ПАН)_2-СГ1$  та ТАН-СП відповідно. З огляду на ці дані та високі коефіцієнти концентрування (табл.8),  $Zn(ТАН)_2-СГ2$  можна вважати перспективним ТР для експресного та вибіркового визначення  $Cu(II)$  та  $Ni(II)$ .

Стійкість комплексів складу  $MR_2$  оцінювали, виходячи зі значення рН 50%-ної сорбції (табл.9,10), оскільки використання відповідних ізотерм ускладнено спотворенням кривих внаслідок ступінчастого комплексоутворення на поверхні. Зв'язок між константами стійкості комплексів у розчині ( $\lg\beta_2$ ) і на поверхні ( $\lg\beta_1^{\overline{}}$ ) задовільно описується білогарифмічним рівнянням:  $\lg\beta_2=(14\pm 2)+(0.5\pm 0.1)\lg\beta_1^{\overline{}}$  ( $r=0.997$ ), що дає змогу на підставі даних літератури про комплексоутворення у гомогенних системах прогнозувати сорбційні властивості ГАС, іммобілізованих на КЗ.

Отримані дані свідчать про перспективність застосування іммобілізованих ГАС та їх комплексів з Цинком для сорбційно-спектроскопічного і ВТ визначення  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  та  $Zn(II)$ . Важливою перевагою іммобілізованих на КЗ реагентів, особливо гетарилазонафтолатів, є також більша порівняно з аналогами у розчині стійкість до дії світла та кисню повітря.

#### **Хіміко-аналітичні властивості іммобілізованих на КЗ S,N-вмісних реагентів**

У п'ятому розділі наведено результати дослідження зміни хіміко-аналітичних властивостей найбільш яскравих представників S,N-вмісних органічних реагентів -  $H_2Dz$ , ТКМ і ДМАБР (табл.1). Основні параметри їх сорбції наведені у табл.11. Як і у випадку ГАС, закріплення  $H_2Dz$  на поверхні КЗ відбувається не тільки завдяки адсорбційній (неспецифічній) та  $\pi$ - $\pi$  взаємодії, але й внаслідок утворення водневого зв'язку між донорними атомами реагенту та ОН-групами поверхні. При цьому домінуючою на поверхні є енольна форма. Це узгоджується з даними літератури стосовно ліпшого закріплення реагентів у формі, що утворює більшу кількість водневих зв'язків. З іммобілізованим  $H_2Dz$  за оптимальних умов комплексоутворення у розчині крім платинових металів взаємодіють лише  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$  і  $Pb(II)$ . Іони  $Zn(II)$  та  $Cu(II)$  вилучаються як модифікованим, так і немодифікованим КЗ у нейтральному та лужному середовищі за рахунок гідролітичної сорбції.  $Ag(I)$  кількісно вилучається  $H_2Dz-СП$  з утворенням на поверхні комплексу  $AgHDz$ . Як і у випадку ГАС, константа стійкості комплексу такої стехіометрії практично не відрізняється від відповідної константи у розчині. Основні параметри та оптимальні умови сорбції іонів металів КЗ, модифікованим дитизоном, наведені у табл.12.

Як і гетарилазонафтолати, комплекси  $H_2Dz$  з двозарядними іонами металів складу  $M(HDz)_2$  більш стійкі та інтенсивніше забарвлені, ніж комплекси найпростішої стехіометрії. Для отримання сорбенту з необхідним для утворення  $M(HDz)_2$  розташуванням на поверхні молекул дитизону як модифікатор було обрано  $Zn(HDz)_2$ . З іммобілізованим у такий спосіб дитизоном крім платинових металів взаємодіють лише  $Cu(II)$  та  $Hg(II)$ . З огляду на низьку стабільність  $Cu(HDz)_2$ , комплексоутворення досліджували на прикладі Меркурію. З табл.12 видно, що у випадку  $Zn(HDz)_2 -СГ1$  втричі збільшується коефіцієнт розподілу  $Hg(II)$  порівняно з  $H_2Dz-СГ1$ , а вибірковість реакцій зростає завдяки зниженню рН майже на три одиниці. Суттєвою перевагою

імобілізованих дитизону і, особливо, дитизонату є більша порівняно з реагентом у розчині стійкість до дії світла та атмосферного кисню.

Таблиця 12.

Оптимальні умови сорбційного концентрування металів іммобілізованими S,N-вмісними реагентами

Іон	ТР, ліганд у розчині (моль/л)	Склад комплексу	Тип ізотерми (к, 10 <sup>5</sup> л/моль)	pH	τ, хв	D <sub>max</sub> , л/г
Ag(I)	H <sub>2</sub> Dz-СП	AgHDz	H	≤4.8	10	32
Hg(II)	H <sub>2</sub> Dz-СГ1, Cl <sup>-</sup> (1·10 <sup>-3</sup> )	HgCl(HDz)	H	4.4-5.1	5	19
	Zn(HDz) <sub>2</sub> -СГ1	Hg(HDz) <sub>2</sub>	H	≤2.0	10	60
Pb(II)	H <sub>2</sub> Dz-СГ1, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (1·10 <sup>-3</sup> )	PbOH(HDz)*	S	8-9	30	10
Ag(I)	ТКМ-СГ1	Кілька форм	L	2.5-4.5	5	1.0
	ДМАБР-СГ1, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	AgR	L(0.93)	>1.7	5	1.0
Au(III)	ДМАБР-СГ1, Cl <sup>-</sup> (1.0)	AuR	L(4.8)	1.5-5.5	5	12
Pd(II)	ДМАБР-СГ1, Cl <sup>-</sup> (6·10 <sup>-3</sup> )	PdR <sup>+</sup> *	L(13)	3.8-5.5	5	12

\*вірогідний склад

Зв'язок між константами стійкості комплексів металів з H<sub>2</sub>Dz у розчині і на поверхні (табл.9, 10) задовільно описується рівняннями, отриманими для ГАС, підтверджуючи правомірність запропонованого вище підходу.

Реакції ТКМ з Au(I), Ag(I), Cu(I), Hg(I), Pd(II) та Pt(II) у водно-органічному середовищі характеризуються високою контрастністю, а за чутливістю переважають усі відомі фотометричні реагенти для визначення цих іонів. Хіміко-аналітичні властивості іммобілізованого ТКМ (ТКМ-СГ1) досліджували на прикладі системи "водний розчин Ag(I) - ТКМ-СГ1" (табл.12). В спектрах сорбенту, обробленого розчинами Ag(I), реєструється кілька смуг (λ<sub>max</sub>, нм): ТКМ (450), його окисненої форми (620), Ag(ТКМ)<sub>2</sub><sup>+</sup> (500), а також смуга поглинання (700) комплексу Ag(I) з дисульфідом (продуктом окиснення ТКМ). Світлопоглинання сорбенту при 500 і 620 нм зростає пропорційно концентрації Ag(I) у розчині, що підтверджує участь іонів металу як у комплексоутворенні, так і в окисненні ТКМ. Аналогічний ефект спостерігається у розчині при взаємодії ТКМ з Hg(I,II), Au(III) та Cu(I). Утворенню дисульфиду на поверхні КЗ сприяє закріплення реагенту у формі полімерних (димерних) часточок. Цим, вірогідно, пояснюється той факт, що, на відміну від ГАС і дитизону, іммобілізація ТКМ не сприяє його стабілізації.

ДМАБР утворює у слабкокислому розчині погано розчинні забарвлені комплексні сполуки з Ag(I), Au(III), Pd(II), Bi(III), Hg(I,II), Cu(I) та Pt(II). Як і з імпрегнованим реагентом, з ДМАБР-СГ1 при pH<3 взаємодіють лише перші три іони металів (табл.12). Але, на відміну від імпрегнованого, адсорбований ДМАБР придатний не лише для їх групового вилучення і концентрування, а й окремого СДВ (ТСФ) визначення. Так, при pH 1.5 - 2.0 Au(III) вилучається практично повністю з хлоридних розчинів (C<sub>0</sub>≥1.0 моль/л). Сорбція Pd(II) за цих умов не перевищує 1—2 %. Ag(I) кількісно сорбується з нітратних розчинів, і його визначенню не заважають 10-кратні кількості Au(III).

Отримані дані (табл.12) свідчать про перспективність застосування іммобілізованих на КЗ дитизону, дитизонату цинку, ТКМ та ДМАБР для сорбційно-спектроскопічного і ВТ визначення мікрокількостей Ag(I), Au(III), Hg(II), Pd(II) та Pb(II).

### Обговорення результатів досліджень

У шостому розділі узагальнені результати стосовно чинників, що впливають на міцність закріплення реагенту на поверхні КЗ та визначають хіміко-аналітичні властивості отриманих ТР. Сорбенти, модифіковані адсорбцією органічних реагентів, їх комплексів чи ІА, відрізняючись від ХМК меншою трудомісткістю отримання та регенерації, зберігають основну їх перевагу - міцне утримування модифікатора у фазі сорбенту. Це пояснюється тим, що, як правило, у закріпленні реагенту на поверхні КЗ крім сил фізичної адсорбції суттєву роль відіграють диполь-дипольна (електростатична), дисперсійна (у тому числі міжмолекулярна) взаємодія, а також утворення водневих зв'язків між донорними атомами реагенту та ОН-групами поверхні. Імобілізація реагентів, особливо у формі хелатів, призводить до їхньої стабілізації. Втім, як і інші властивості, стійкісні характеристики ТР залежать від природи взаємодії на міжфазній границі "розчин модифікатора – поверхня КЗ". При суттєвій поляризації реагенту під дією поверхні або при закріпленні реагенту у більш сприятливій для окиснення формі стабілізації не відбувається.

Застосування реагентів різних класів та гетерофазних реакцій різних типів (іонного обміну, заміщення, конкуренції, утворення моно- та різнолігандних комплексів, а також окисно-відновних) розширює асортимент як визначуваних речовин, так і способів детектування аналітичного відгуку (СДВ, ТСФ, КМ, Лм, ХЛ, ААС).

Виявлені особливості адсорбованих реагентів свідчать, що найбільш перспективною галуззю їх застосування є екоаналітичний контроль, зокрема, визначення співіснуючих форм іонів металів у природних об'єктах. Це обумовлено, насамперед, високою чутливістю ТР, а також тим, що, на відміну від фізичних методів аналізу, в основі їх лежать хімічні реакції. Суттєвим є також той факт, що за умов гетерогенної реакції відсутній надлишок реагенту у розчині, а отже вплив його на рівновагу у системі мінімальний.

На основі виявлених закономірностей сформульовані наукові підходи до вибору КЗ матриці, модифікатора та способу його іммобілізації, а також окреслені найбільш перспективні напрямки подальших досліджень у галузі розробки і застосування нековалентно іммобілізованих на КЗ аналітичних реагентів.

### Аналітичне застосування розроблених твердофазних реагентів

У сьомому розділі наведено методики визначення іонів металів та деяких неорганічних і органічних речовин в об'єктах природного та техногенного походження комбінованими і ВТ методами (табл.13-14). Принцип застосування твердофазного ХЛ реагенту для визначення неорганічних та органічних відновників і кисню методами проточно-інжекційним і безперервного струменю ілюструє рис.7. Аналітичний блок забезпечує модифікацію та регенерацію ТР, введення розчину аналіту та вимірювання інтенсивності ХЛ. Метрологічні характеристики розроблених методик було перевірено на широкому колі об'єктів (табл.15) із застосуванням методу добавок, стандартних зразків та незалежними методами. Відносне стандартне відхилення у випадку комбінованих спектроскопічних методів не перевищувало 0.10, а у випадку ВТ – 0.30. Розроблені методики вигідно відрізняються за чутливістю та вибірковістю не лише від відповідних стандартних методик, а й від кращих аналогів з літератури. Більша чутливість іммобілізованих на КЗ реагентів порівняно з їх аналогами у розчині

**Метрологічні характеристики сорбційно-спектроскопічних методик**  
(Параметри ГГ вказані для об'єму розчину 10, 25\* та 50\*\* мл, МВ розрахована для максимального коефіцієнту розподілу)

Аналіт	ТР (реагент у розчині)	Метод детектування	Аналітичний відгук	Діапазон лінійності ГГ, мг/л	МВ, мг/л	МВ/ГДК <sup>б</sup>
1	2	3	4	5	6	7
<b>Ag(I)</b>	Фен-СГ1 (БПЧ)	СДВ	$\Delta F(R)_{685}$	0.05 – 1.1	0.008	0.16
	ТКМ-СГ1	ТСФ	$\Delta A_{620}$	0.01-1.0	0.004	0.09
	H <sub>2</sub> Dz-СП	СДВ	$\Delta F(R)_{480}$	0.01-0.20	0.0025	0.05
<b>Ag(I)*</b>	ДМАБР-СГ1	СДВ	$\Delta F(R)_{485}$	0.1 - 2.0	0.05	1.0
<b>Au(III)**</b>	ДМАБР-СГ1(СГ)	СДВ	$\Delta F(R)_{500}$	0.3-1.5	0.2	-
<b>Au(III)</b>	ЧАС1-СГ1(СГ)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	$(1-40) \cdot 10^{-2}$	0.007	-
	ЧАС1-СГ1(СГ)	ТСФ	$\Delta A_{355}$	1-20	1.0	-
<b>Bi(III)</b>	ЧАС1-СГ1 (Г)	СДВ	$\Delta F(R)_{475}$	0.024-1.0	0.01	0.02
	ЧАС2-СГ1 (Г)	СДВ	$\Delta F(R)_{510}$	0.004-0.16	0.003	0.006
<b>Cd(II)</b>	Фен-СГ1 (БФС)	СДВ	$\Delta F(R)_{600}$	0.112-0.900	0.06	20
<b>Co(II)</b>	Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СГ2	СДВ	$\Delta F(R)_{595}$	0.06-1.0	0.015	0.15
	ТАН-СП	СДВ	$\Delta F(R)_{670}$	0.01-1.8	0.0025	0.025
	ТАН-СП	СДВ	$\Delta F(R)_{610}$	0.02-2.0	0.0025	0.025
	ЧАС1-СГ1 (SCN <sup>-</sup> )	ААС	<i>h</i> , мм	0.010-0.200	0.0014	0.014
	ЧАС1-СГ1 (SCN <sup>-</sup> )	СДВ	$\Delta F(R)_{620}$	0.005-0.2	0.001	0.01
	(ДЕАФГ)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	$1 \cdot 10^{-5} - 5.9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$
	(ДЕАФГ, Фл і ПТАБ)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	$2 \cdot 10^{-6} - 5.9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
<b>Co(II)*</b>	Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СГ1	СДВ	$\Delta D_{595}$	0.06-0.60	0.015	0.15
	НН-СГ1 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	ТСФ	$\Delta A_{430}$	0.01-0.80	0.005	0.05
<b>Cu(II)</b>	Фен-СГ1 (NH <sub>3</sub> )	СДВ	$\Delta F(R)_{715}$	0.02-16	0.004	0.04
	СГ1 (NH <sub>3</sub> )	СДВ	$\Delta F(R)_{685}$	0.06-32	0.06	0.6
	(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2	СДВ	$\Delta F(R)_{580}$	0.2-28	0.015	0.15
	ТАН-СП (СГ)	СДВ	$\Delta F(R)_{590}$	0.1-28	0.010	0.10
	ЧАС1-СГ1 (SCN <sup>-</sup> )	ААС	<i>h</i> , мм	0.010-0.200	0.001	0.01
<b>F<sup>-</sup></b>	Аліз-СГ1 (Zr(IV))	СДВ	$\Delta F(R)_{555}$	0.2 – 2.0	0.2	0.13
		КМ	$\Delta E$	0.2 – 2.0	0.2	0.13
			$\Delta L$	0.3 – 2.0	0.3	0.20
			$\Delta S$	0.2 – 2.0	0.2	0.13
			$\Delta T$	0.2 – 2.0	0.2	0.13
<b>Fe(II)</b>	Лс-СГ1(СП)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	0.001-0.56	0.0008	-
	Фен-СГа	СДВ	$\Delta F(R)_{500}$	0.03-0.30	0.02	-
<b>Fe(III)</b>	ЧАС2-СГ1 (SCN <sup>-</sup> )	СДВ	$\Delta F(R)_{480}$	0.006-0.6	0.002	0.007



Продовження таблиці 13.

1	2	3	4	5	6	7
<b>(ΣFe)</b>	Фен-СГа (Аск)	СДВ	$\Delta F(R)_{500}$	0.03-0.30	0.02	0.07
	СГ1 (Фен)	СДВ	$\Delta F(R)_{514}$	0.05-10	0.05	0.17
<b>Hg(II)</b>	ЧАС1 (Г)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	0.001-0.050	0.0004	0.4
	ЧАС1-СГ (Г)	СДВ	$\Delta F(R)_{290}$	0.1-100	0.02	20
	Zn(HDz) <sub>2</sub> -СП	СДВ	$\Delta F(R)_{425}$	0.01-2.5	0.0025	2.5
<b>Ni(II)</b>	Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СГ1	СДВ	$\Delta D_{530}$	0.06-0.58	0.010	0.5
	Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2	СДВ	$\Delta F(R)_{590}$	0.06-1.16	0.002	0.1
	Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2	ТСФ	$\Delta A_{590}$	0.005-1.20	0.002	0.1
<b>O<sub>2</sub></b>	Лс-СГ1 (Fe(II), 4.0 мкМ)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	0.1-1.8	0.10	-
	Лс-СГ1 (V(IV), 40 мкМ)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	0.1-1.8	0.06	-
	Лс-СГ1 (Fe(II), 18 мкМ)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	2.0-10	-	-
<b>Pb(II)</b>	(ДЦГ18К6, CCl <sub>3</sub> COOH)	ААС	h, мм	0.05 – 0.5	0.015	0.5
<b>Pd(II)</b>	СГ1 (НН)	ТСФ	$\Delta A_{425}$	0.06-0.36	0.03	-
<b>Sn(IV)</b>	кверцетин-СГ1 (СГ)	СДВ	$\Delta F(R)_{420}$	0.02-08	0.02	-
<b>Th(IV)</b>	Арс-ЧАС-СГ	СДВ	$\Delta F(R)_{670}$	0.05–1.5 0.02-0.38	0.05, 0.0125 <sup>a</sup>	5.0, 1.25*
<b>Tl(III)</b>	(ДЦГ18К6, Br <sup>-</sup> )	ЕСФМ	$A_{275}$	0.01-0.80	0.01	100
	(ДЦГ18К6, Br <sup>-</sup> , ОП-10)	СФМ	$A_{275}$	0.2-16.0	0.2	2000
	ДЦГ18К6-СГ1 (Br <sup>-</sup> )	СДВ	$A_{340}$	0.4-4.0	0.4	4000
<b>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	Арс-ЧАС-СГ	СДВ	$\Delta F(R)_{665}$	0.05–1.5 0.02-0.38	0.05, 0.0125 <sup>a</sup>	25, 6.25*
<b>V(IV)</b>	Лс-СГ1(СП)	ХЛ	<i>I</i> , відн.од.	0.001-0.55	0.0007	-
<b>Zn(II)</b>	Фен-СГ1 (БФС)	ТСФ	$\Delta A_{595}$	0.011-0.130	0.011	0.011
		КМ	$\Delta E$	0.017-0.110	0.018	0.018
			$\Delta L$	0.020-0.110	0.020	0.020
			$\Delta S$	0.028-0.090	0.028	0.028
ТАН-СП	СДВ	$\Delta F(R)_{570}$	0.1-2.0	0.015	0.015	
<b>Zr(IV)</b>	морин-СГ1	СДВ	$\Delta F(R)_{440}$	0.02-0.8	0.02	-
<b>АПАР</b>	МО-ЧАС1-СГ1	СФ	$\Delta A_{440}$	0.1-3.0	0.03	0.06
	МО-ЧАС1-СГ1, ЧАС1-СГ1	СФ	$\Delta A_{440}$	0.03-0.28	0.03	0.06
	Фл-ЧАС1-СГ1	Фл	<i>I</i> , відн.од.	0.02-3.0	0.01	0.02

<sup>a</sup>при 4-разовій сорбції на один сорбент; <sup>б</sup>враховували токсикологічні показники для питної води за неорганічними компонентами (нормативи ВОЗ, затверджені у 1992 р.), або санітарно-токсикологічні, загально-санітарні і органолептичні показники для водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового призначення;  
ДЕАФГ - 4-диетиламінофталгідрозид, ПТАБ – пентадецилтриетиламоній бромід.

Хіміко-аналітичні характеристики ТР, запропонованих для тест - аналізу води

Аналіт	ТР	Реагент (проявник)	pH <sub>опт</sub>	МВ, мкг/л		МВ/ГДК	Заважаючий вплив макро- і мікрокомпонентів води при їх вмісті на рівні ГДК
				Розроблений	“Merck”		
<b>Ag(I)</b>	Фен-СГ	БФС або БПЧ	6.3-6.7	8.0	500	0.16	Не заважають
	H <sub>2</sub> Dz- СП	(ДМАБР)	1 -2	50	500	1.0	Не заважають
<b>Bi(III)</b>	ЧАС2 -СГ	Г	1.0-2.5	3.0	Дані відсутні	0.006	Fe(III) маскують Аск
<b>Co(II)</b>	НН -СГ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.5-7.0	10	25000	0.1	Fe(III) маскують Citr <sup>3-</sup> , Cu(II) - ТС
	ЧАС1-СГ	SCN <sup>-</sup>	4.0-7.0	10	25000	0.1	Не заважають
	ТАН -СП	-	3.2-4.6	25	25000	0.25	Cu(II) маскують S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Fe(III) - F <sup>-</sup>
<b>Cu(II)</b>	ТАН -СП	-	3.3-4.6	10	10000	0.1	Fe(III) маскують F <sup>-</sup>
<b>Fe(III)</b>	ЧАС3 -СГ	SCN <sup>-</sup>	0-2.5	2.0	500	0.007	Не заважають
<b>Fe(II)</b>	Фен -СГ	-	4.8-5.2	20	500	0.07	Fe(III) маскують Citr <sup>3-</sup>
<b>Σ Fe</b>	Фен -СГ	Аск	4.8-5.2	20	500	0.07	Не заважають
<b>Hg(II)</b>	H <sub>2</sub> Dz -СП	(ДФКид)	4.4-5.1	50	Дані відсутні	50	Fe(III) маскують F <sup>-</sup>
	Zn(HDz) <sub>2</sub> -СП	-	0-0.5	5.0	Дані відсутні	5	Ag маскують Cl <sup>-</sup>
<b>Ni(II)</b>	Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СП	-	3.7-3.9	3.0	10000	0.15	Cu маскують S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СП	-	5.0	2.0	10000	0.10	Cu маскують S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Fe(III) - F <sup>-</sup>
<b>Pb(II)</b>	H <sub>2</sub> Dz -СП	(ПАР)	7-9	250	20000	8	Cu маскують S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ag - Cl <sup>-</sup>
<b>U(VI)</b>	(ЧАС3) <sub>2</sub> Арс-СГ	-	1.0	12.5	Дані відсутні	6.25	Th(IV), Fe(III) маскують Аск, Pb - трилоном-Б
<b>Zn(II)</b>	ТАН -СГ	-	5.5-6.8	15	100	0.015	Cu маскують S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Fe - F <sup>-</sup>
	Phen -СГ	БФС	5.0	16	100	0.016	Cu, Cd маскують S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Fe - F <sup>-</sup>
<b>F<sup>-</sup></b>	Аліз-СГ	Zr(IV)	2.8-3.2	100		0.13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> осаджують BaCl <sub>2</sub>
<b>АПАР</b>	ЧАС1-СГ	МО	3-8	30	50	0.06	ГК та ФК>0.5 та 10 мг/л
	ЧАС2-СГ	Пікр	2.0	50	50	0.10	ФК>150 мг/л

ТС - тіосечовина, Аск – аскорбінова кислота, Citr<sup>3-</sup> - цитрат, ГК – гумінові кислоти, ФК – фульвокислоти

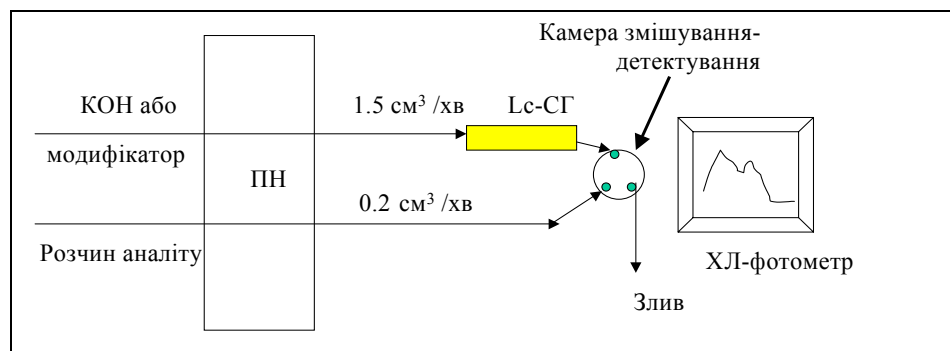


Рис.7. Схема аналітичного блоку для визначення V(IV) та Fe(II) методом безперервного струменю з “on-line” регенеруванням ТР

Таблиця 15.

Перелік розроблених ТР для аналізу об'єктів природного або техногенного походження

Аналіт	ТР (реагент у розчині)	Метод детектування	Аналіт	ТР (реагент у розчині)	Метод детектування
<b>Природна, водопровідна, мінеральна та дистильована води (добавки*)</b>					
Ag(I)	H <sub>2</sub> Dz-СП; Фен-СГ1 (БПЧ)	СДВ, ВТ	(ΣFe)	Фен-СГ (Аск)	СДВ, ВТ
Co(II)*	Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2; ТАН-СП; Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СГ1; ЧАС1-СГ1 (SCN <sup>-</sup> ); СГ1(ПАН); НН-СГ1	СДВ, ВТ, ТСФ, ААС, ХЛ	Cu(II)	Фен-СГ1 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); (ТАН) <sub>2</sub> -СГ2; ТАН-СП (Cl); ЧАС1-СГ1(SCN <sup>-</sup> )	СДВ, ВТ, ААС
Pb(II)	ДЦГ18К6(Cl <sub>3</sub> COOH)	ААС	Zn(II)	ТАН-СП	СДВ
F <sup>-</sup>	Аліз-СГ1(Zr(IV))	СДВ, ВТ, КМ	O <sub>2</sub>	Лс-СГ	ХЛ
Fe(II)	Фен-СГ	СДВ, ВТ	Th(IV)*	Арс-ЧАС-СГ	СДВ, ВТ
Fe(III)	ТДОДА-СГ1 (SCN <sup>-</sup> )	СДВ, ВТ	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> *		
Ni(II)	Zn(ПАН) <sub>2</sub> -СГ1; Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2	СДВ, ТСФ, ВТ	АПАР	МО-ЧАС1-СГ1, ЧАС1-СГ1, Фл-ЧАС1-СГ1	СДВ, ВТ, Лм
Hg(II)*	Zn(HDz) <sub>2</sub> -СП	СДВ, ВТ			
<b>Ґрунти</b>					
Ni(II)	Zn(ТАН) <sub>2</sub> -СГ2	СДВ, ТСФ	Zn(II)	Фен-СГ1 (БФС)	ТСФ, СДВ, КМ
<b>Стічні води (банно-прального комбінату<sup>а</sup>, хлорного виробництва<sup>б</sup>, гальваностоки<sup>г</sup>)</b>					
Bi(III)	ЧАС1(ЧАС2)-СГ1(Г)	СДВ	Hg(II) <sup>б</sup>	H <sub>2</sub> Dz-СП, проявлення ДФК, ЧАС1-СГ (Г)	ВТ, СДВ
Cd(II) <sup>г</sup>	СГ1 (Г та ДЗ)	Сорбц-ААС			
Tl(III)	ДЦГ18К6-СГ1(Br <sup>-</sup> )	СДВ			
<b>Моделні розчини</b>					
Ag(I)	ТКМ-СГ1	ТСФ	Fe(II) V(IV)  O <sub>2</sub>	Лс-СГ1(СП)	ХЛ(б/п струменю)
Au(III)	ЧАС1-СГ1 (Cl), ДМАБР-СГ1 (Cl)	ХЛ, СДВ			
Cd(II)	Фен-СГ1 (БФС)	СДВ			
Pd(II)	СГ1 (НН)	ТСФ			
<b>Розчини інтерферону та альбуміну</b>			<b>Молочна сироватка</b>		
Co(II)	ТАН-СП	СДВ, ВТ	Pb(II)	H <sub>2</sub> Dz-СП	ВТ
Zn(II)	ТАН-СП	ВТ			
<b>Фізіологічний розчин</b>			<b>Фармпрепарат “Argentum nitricum”</b>		
Zn(II)	ТАН-СП	СДВ	Ag(I)	ДМАБР-СГ1	СДВ
<b>Морська сіль</b>			<b>Реактиви NiSO<sub>4</sub> “ч”<sup>в</sup> та KSCN “ч”<sup>г</sup></b>		
Sn(IV)	кверцетин-СГ1 (Cl)	СДВ	Co(II) <sup>в</sup>	ЧАС1-СГ1 (SCN <sup>-</sup> )	ХЛ
			Fe(III) <sup>г</sup>	ТДОДА-СГ1(SCN <sup>-</sup> )	СДВ
<b>Сплави на основі алюмінію</b>			<b>Сплави на основі цинку</b>		
Zr(IV)	морин-СГ1	СДВ	Cd(II)	СГ1 (Г та ДЗ)	ААС
			Sn(IV)	кверцетин-СГ1 (Cl)	СДВ

обумовлена високими коефіцієнтами розподілу аналіту ( $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$  мл/г), а порівняно із закріпленими на органічних матрицях - ще й відсутністю власного поглинання КЗ у видимій області спектру. Зростання вибіркості ТР спричинено, насамперед, особливостями реакцій комплексоутворення за їх участю. Перша з них обумовлена збільшенням конформаційної жорсткості молекули реагенту при його іммобілізації. Другою особливістю є суттєвіший вплив гідролізу, обумовлений гетерофазністю реакції. Додатковими чинниками, що впливають на вибіркості ТР, є диференціація визначуваних речовин за швидкістю вилучення твердою фазою та поява поверхні розділу “КЗ - повітря”. Експресність визначення забезпечується, з одного боку, високою швидкістю масообміну та седиментації КЗ, а з іншого - застосуванням модифікаторів, кольорові реакції яких швидко розвиваються при кімнатній температурі. Екологічній безпечності ТР сприяє мала розчинність модифікаторів та продуктів перетворення, а також мінімальна пробопідготовка. Низька собівартість розроблених ТР обумовлена невисокою вартістю самих КЗ, а також тим, що запропонований спосіб їхньої модифікації ефективний і водночас простий і технологічний.

### Висновки

1. На основі результатів систематичного дослідження нековалентної іммобілізації на поверхні КЗ понад 40 органічних аналітичних реагентів, а також їх комплексів та ІА з'ясовано основні чинники, що впливають на властивості отриманих у такий спосіб ТР, визначені переваги, обмеження, критерії доцільності та найбільш перспективні напрямки їх застосування в аналізі. Показано, що хіміко-аналітичні характеристики іммобілізованих реагентів обумовлені не лише властивостями поверхні і модифікатора, а й природою взаємодії на межі розділу фаз “розчин реагенту – поверхня сорбенту”.
2. Методами адсорбції та УФ/Вид-, ІЧ- та ПМР спектроскопії, зокрема заморожених водних суспензій сорбентів, доведена суттєва роль водневого зв'язку у закріпленні органічних реагентів на КЗ, а у випадку довголанцюгових аліфатичних ЧАС та їхніх іонних асоціатів - ще й міжмолекулярної дисперсійної взаємодії. Показано, що висока полярність поверхні КЗ матриці, з одного боку, та жорстка і планарна структура молекули модифікатора, з іншого, сприяють міцному закріпленню реагенту.
3. При одержанні комплексоутворюючих ТР, на відміну від твердофазних ХЛ реагентів та іонообмінників, міцність закріплення модифікатора не є достатньою умовою отримання задовільних хіміко-аналітичних характеристик. Негативним наслідком сильної поляризації молекул модифікатора у моношарі КЗ та участі його ФАУ у закріпленні є погіршення контрастності і, відповідно, чутливості гетерофазної реакції. Кращі властивості мають реагенти, іммобілізовані у формі полімолекулярних часток, або такі, комплексоутворюючі групи яких після іммобілізації залишаються доступними для іонів металів. Цьому, зокрема, сприяють нежорстка структура молекул модифікатора та наявність зв'язаного внутрішнім водневим зв'язком ФАУ.
4. Встановлено, що вплив поверхні на протолітичні властивості модифікатора аналогічний дії замісника акцепторного типу у його молекулі. Адсорбційне закріплення реагенту на поверхні КЗ призводить до підвищення кислотності його ОН-груп, що є позитивним фактором з огляду на суттєвіший вплив гідролізу елементів на їх комплексоутворення за умов гетерофазних реакцій.

5. Запропоновано підходи до дослідження реакцій комплексоутворення за участю нековалентно іммобілізованих на КЗ лігандів та використано їх для обґрунтування умов підвищення вибіркової ТР порівняно з аналогами у розчині. Встановлено, що особливості реакцій комплексоутворення на поверхні нековалентно модифікованих КЗ зумовлені не лише зміною властивостей реагенту при його іммобілізації, а й зростанням ролі гідролізу і кінетичної дискримінації за умов гетерогенної реакції. У ряді випадків суттєвим чинником також є наявність поверхні розділу “адсорбований аналіт – повітря”. Отримано кореляційні рівняння, що дозволяють прогнозувати сорбційні властивості ТР на підставі даних літератури щодо комплексоутворення у розчині.
6. Вперше адсорбцією аналітичних реагентів у формі їх внутрішньокмплесних сполук здійснено молекулярне збирання лігандів на поверхні КЗ, при якому реалізуються оптимальні для утворення комплексів складу  $MR_2$  розташування молекул реагенту та орієнтація його комплексоутворюючих груп. Запропоновано науковий підхід до створення аніонітів та комплексоутворюючих твердофазних реагентів нового типу на основі іммобілізованих ІА ЧАС з аніонними кислотно-основними, люмінесцентними та хелатоутворюючими реагентами. Розроблено методологію створення твердофазних ХЛ реагентів і застосування їх для визначення іонів металів, розчиненого у воді кисню та органічних відновників у режимах проточно-інжекційного та безперервного проточного аналізу.
7. Розроблені твердофазні аналітичні реагенти на основі адсорбційно закріплених на КЗ N-, O-, N<sub>2</sub>O-, N,N-, N,S-вмісних реагентів, хелатоутворюючих сульфореагентів і барвників (трифенілметанових, ксантенових та сульфогалеїнового ряду) та доведена доцільність використання їх для вилучення і комбінованого спектроскопічного (ТФС, СДВ, ААС, Лм та ХЛ) і тест (ВТ і КМ) визначення Ag(I), Al(III), Au(III), Bi(III), Hg(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Pt(IV), Sn(IV), Th(IV), Tl(III), V(IV), U(VI), Zn(II), Zr(IV), флуориду, розчиненого у воді кисню, а також АПАР та деяких органічних відновників у водах різних категорій, біологічних рідинах, продуктах харчування, технологічних об'єктах тощо. Розроблені гібридні та ВТ-методики вигідно відрізняються від кращих аналогів з літератури за чутливістю та (або) вибірковістю, експресністю, екологічною безпечністю, економічністю, доступністю матриці і модифікаторів, простотою процедури аналізу, можливістю його проведення на місці відбору проби та отримання концентрату у формі, зручній для транспортування та контрольованого аналізу в умовах стаціонарної лабораторії. Встановлено критерії вибору гетерогенних індикаторних реакцій та розроблені умови ефективного їх застосування для концентрування та визначення іонів металів за статичних та динамічних умов.

#### **Основний зміст дисертації викладено у публікаціях:**

1. Вода. Индикаторные системы / В.М. Островская, **О.А. Запорожец**, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская / Под ред. Ю.М. Арского. - М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. - 256 с.
2. **Запорожець О.А.** Принципи застосування в аналізі нековалентно іммобілізованих на кремнеземах органічних реагентів // Тез. наук. доп. Сесії наукової ради з проблем аналітичної хімії. - Харків. - 2002.- С. 16-17.
3. **Запорожець О.А.** Индикаторные реакции на поверхности нековалентно модифицированных высокодисперсных кремнеземов: принципы применения в анализе // Proc. International Conf. "Functionalized materials: synthesis, properties and application". - Kyiv (Ukraine). - 2002.- P. 268-269.

4. **Запорожец О.А.**, Смык Н.И., Нужная О.И. Модифицирование поверхности высокодисперсного кремнезема 1-(2-тиазолил)-2-нафтолом // Proc. Intern. Conf. "Functionalized materials: synthesis, properties and application". - Kyiv (Ukraine). - 2002.- P. 80-81.
5. **Запорожец О.А.**, Смык Н.И. Улучшение метрологических характеристик иммобилизованных хелатообразующих реагентов путем закрепления их в виде комплексных соединений // Тез. докл. Всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». Т.1. – Москва (Россия). - 2002.- С.15-16.
6. **Запорожець О.А.** Взаємодія барвників аніонної природи з іммобілізованою четвертинною аміноамонієвою сіллю // Вісн. Київ.ун-ту. Сер. Хімія. – 2002. - Вип.38. - С.33 - 36.
7. **Запорожець О.А.**, Іванько Л.С., Капітан О.О. Визначення флуориду у питній воді іммобілізованим алізарином // Наукові записки Києво-Могилянської академії. Спецвипуск у двох частинах. Ч.2. - 2002. - Т.20. - С. 493-496.
8. **Zaporozhets O.A.**, Smyk N.I., Sukhan V.V. // The complexing properties of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol and 1,5-diphenylthiocarbazone adsorbed on silica surface // Functional Materials. - 2001. -Vol. 8., № 3. - P.566-569.
9. **Zaporozhets O.A.**, Ivanko L.S, Marchenko I.V., Orlichenko E.V., Sukhan V.V. Quercetin immobilized on silica gel as a solid phase reagent for tin (IV) determination by using the sorption-spectroscopic method // Talanta. - 2001.-Vol. 55. - P.313-319.
10. **Запорожец О.А.** Тест-методы на основе аналитических реагентов и их комплексных соединений, адсорбционно закрепленных на поверхности кремнеземов // Тез. докл. Всерос. симп. «Тест-методы химического анализа». - Москва (Россия). - 2001. - С. Л.2.
11. **Запорожець О.А.**, Зінченко Н.М., Іщенко В.Б., Сухан В.В. Взаємодія аргентуму (I) з адсорбованим на силікагелі тіокетоном Міхлера // Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. Хімія. - 2001.- Вип.37.- С.33 – 37.
12. **Zaporozhets O.A.**, Tsyukalo L.Ye., Yevreyenko L.V. Simple and fast modification of silica surface with xylenol orange and eriochromcyanine R // Proc. Second International Conf. on Silica Science and Technology. Silica 2001. - Mulhouse (France). - 2001. - P.243.
13. **Запорожець О.А.**, Іванько Л.С., Левченко Т.І., Сухан В.В. Вплив властивостей матриці на хіміко-аналітичні характеристики твердофазного аналітичного реагенту // Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. Хімія. - 2001. - Вип.37. - С.30-33.
14. **Zaporozhets O.A.** Sensitive solid-phase reagents for rapid determination of super toxicants in sea water // Proc.1-st Black sea basin conferents on analytical chemistry. – Odessa (Ukraine).- 2001. – С. 51-52.
15. **Запорожец О.А.**, Іванько Л.С., Марченко И.В., Сухан В.В. Определение циркония иммобилизованным на силикагеле морином // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т.55, №6. - С.602-606.
16. **Zaporozhets O.A.**, Ivan'ko L.S., Lipkovska N.A., Sukhan V.V., Pogorely V.K. Adsorption of 1,2-dihydroxyanthraquinone on silica surface // Functional Materials. - 2000. - Vol.7, №4. - P.589-593.
17. **Запорожец О.А.**, Іванько Л.С., Сухан В.В. Взаимодействие бромида таллия (III) с иммобилизованным на кремнеземе дициклогексил-18-краун-6 // Журн. аналит. химии. – 2000. - Т.55, №2. - С.148-152.
18. **Zaporozhets O.A.**, Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu., Turov V.V., Sukhan V.V. The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface // Colloids and Surfaces. – 2000. – Vol. 168. - P.103-108.

19. Табенська Т.В., **Запорожець О.А.**, Боряк А.К., Гвоздьова Н.Ю., Жукова К.М., Харькова Л.Б. Сорбція 1-нітрозо-2-нафтолатів паладію (II) на силікагелі // Укр. хім. журн. - 2000. - Т.66, № 12. - С.100-104.
20. Nadzhafova O.Yu., **Zaporozhets O.A.**, Petruniok N.I., Ivanko L.S., Keda T.Ye., Sukhan V.V. Modified silicas as sensitive optical sensor systems for determination of heavy metal labile species in natural water // Proc. Pittsburg Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. Pittcon 2000.- New Orleans, L.A. (USA). – 2000. - 1640P.
21. Табенська Т.В., **Запорожець О.А.**, Боряк А.К., Возненко І.В., Жукова К.М. Сорбція кобальту (III) силікагелем, модифікованим 1-нітрозо-2-нафтолом, та її аналітичне застосування // Укр. хім. журн. - 2000. - Т.66, № 1. - С.41-44.
22. **Запорожець О.А.** Твердофазні реагенти для екоаналітичного моніторингу на основі адсорбційно-закріплених на поверхні високодисперсних кремнеземів хромофорних та люмінесцентних реагентів // Тези доп. Всеукр. (з міжнародною участю) конф. з аналіт. хімії, присвяченої 100-річчю від дня народження проф. М.П.Комаря. КУАС 2000. – Харків. – 2000. - С. 280.
23. **Zaporozhets O.**, Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol // Talanta. -1999. - Vol.49. - P. 899-906 .
24. **Zaporozhets O.A.**, Petruniok N.I., Sukhan V.V. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate //Talanta.–1999.–Vol.50.–P.865-873.
25. **Zaporozhets O.**, Gawer O., Sukhan V. The interaction of Fe(II), Cu(II) and Ag(I) ions and their complexes with 1,10-phenanthroline adsorbed on silica gel // Colloids and Surfaces. – 1999. - Vol.147. - P. 273-281.
26. **Запорожець О.А.**, Петрунук Н.И., Калиниченко Е.В., Сухан В.В. Визуальный тест-метод для определения Ni(II) на основе иммобилизованного на кремнеземе 4-(2-пиридилазо)-2-нафтолата цинка // Химия и технология воды. – 1999. - Т.21, №3. – С. 281-286.
27. **Zaporozhets O.A.**, Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Zinchenko N.M., Sukhan V.V. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 1999. - Vol. 74, № 1-4. – С. 243-254.
28. Табенська Т.В., **Запорожець О.А.**, Боряк А.К., Новожицька С.П., Іщенко В.Б. Сорбція золота (III) і паладію (II) на модифікованому *n*-диметиламінобензиліденроданіном силікагелі // Укр. хім. журн. - 1999. - Т.65, № 7. - С.46-50
29. **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 // Proc. 9Th Annual Meeting of SETAC-Europe. - Leipzig (Germany) – 1999. - P.108.
30. **Запорожець О.А.**, Жукова К.М., Боряк А.К., Табенська Т.В., Іщенко В.Б., Сухан В.В. Сорбція кадмію (II) та цинку (II) з галогенідних та тіоціанатних розчинів на силікагелі, немодифікованих та модифікованих основними барвниками // Укр. хім. журн. – 1998. – Т.64, №10. – С. 114 - 118.
31. **Запорожець О.А.**, Іванько Л.С., Сухан В.В. Экстракция тетрабромида ПІ(III) дициклогексил-18-краун-6 // Химия и технология воды. - 1998. - Т.20, №6. - С. 598-603.
32. **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.

33. **Запорожец О.А.**, Долгонос Г.А., Сухан В.В. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение свинца(II) в природных водах // Химия и технология воды. - 1998. - Т.20, №3. - С.285-288.
34. **Zaporozhets O.A.**, Gaver L.M., Petrun'ok N.I. and Sukhan V.V. Visual test and optical water quality control using new solid phase reagents // Proc. 28Th Annual International Symp. on Environ.Anal.Chem. ISEAC 28. - Geneva (Switzerland). - 1998. - P. PA 35.
35. **Zaporozhets O.**, Gaver O., Sukhan V. Determination of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) by using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline // Talanta. -1998. - Vol.46. - P. 1387-1394.
36. **Запорожец О.А.**, Зинченко Н.М., Сухан В.В. Тушение люминесценции в неорганическом анализе (Обзор) // Укр. хим. журн. - 1998. - Т.64, №3-4. - С.102-117.
37. **Zaporozhets O.A.**, Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Dolenko S.A., Keda T.Ye., Sukhan V.V. Solid phase reagents for the determination of anionic surfactants in water //Analyst. - 1998. - Vol.123. - P.1583-1586.
38. **Запорожець О.А.**, Петруньок Н.І., Сухан В.В. Гібридні методи визначення ртуті (II) у природних та стічних водах // Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. Хімія. – 1997. - Вип.34. - С.3-9.
39. **Запорожец О.А.**, Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей (Обзор) // Успехи химии. – 1997. - Т.66, №7. - С.702-712.
40. **Запорожець О.А.**, Петруньок Н.І., Гавер О.М., Сухан В.В. Імобілізовані аналітичні реагенти // Праці І західноукр.симпозіуму з адсорбції та хроматографії (м.Львів, 12-15 травня 1997 року). - Львів: НВФ "Українські технології", 1997. - С. 61-63.
41. **Zaporozhets O.**, Dolgonos G., Sukhan V. Extraction and sorption lead (II) preconcentration with dicyclohexano-18-crown-6 // International Congress on Anal. Chem. Vol.1. - Moscow (Russia). - 1997. - P. C-41.
42. Табенська Т., Сухан В., Боряк А., **Запорожець О.**, Возненко І. Візуально-тестовий метод визначення кобальту (II) в природних водах. // Наука і освіта: Зб. наук. пр. Книга II. - К.:Хрещатик, 1997. – С. 159-160.
43. **Zaporozhets O.** Visual test and flow injection water quality control using new solid phase reagents // International Congress on Anal. Chem. Vol.1 - Moscow (Russia). - 1997. - P. F-10.
44. **Запорожець О.А.**, Петруньок Н.І., Сухан В.В. Хемілюмінесценція 4-диетиламінофталгідразу в присутності ртуті (II) // Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. Хімія. – 1996. - Вип.33. - С.105-109.
45. Туров В.В., **Запорожец О.А.**, Наджафова О.Ю., Сухан В.В. Взаимодействие нерастворимых в воде солей четвертичных аммониевых оснований с поверхностью гидратированного кремнезема // Теорет. и эксперим. химия.-1996.- Т.32, №6. - С.376-379.
46. **Zaporozhets O.A.**, Sukhan V.V. and Lipkovska N.A. Lucigenin immobilized on silicon oxides as a solid-phase chemiluminescent reagent // Analyst. - 1996. - Vol.121. - P.501-503.
47. **Запорожець О.А.**, Наджафова О.Ю., Зубенко О.І., Іщенко В.Б., Трачевський В.В., Сухан В.В. Застосування високомолекулярної четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів // Укр. хим. журн. - 995. - Т.61, №9. - С.64-69.
48. **Запорожец О.А.**, Зинченко Н.М., Наджафова О.Ю., Сухан В.В. Твердофазный реагент для определения микроколичеств висмута (III) в воде // Химия и технология воды. - 1995. - Т.17, №6. - С.588-592.
49. Сухан В.В., **Запорожец О.А.**, Липковская Н.А., Погасий Л.Б., Чуйко А.А. Твердофазный хемилуминесцентный реагент для определения ванадия (IV) проточными методами // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т.49, №7. - С.700-703.



50. **Zaporozhets O.A.**, Nadzhafova O.Yu., Zubenko A.I., Sukhan V.V. Analytical application of silica gel modified with didecylaminoethyl- $\beta$ -tridecylammonium iodide // *Talanta*. - 1994. - Vol.41, № 12. - P.2067-2071.
51. Сухан В.В., Наджафова О.Ю., **Запорожец О.А.**, Савранский Л.И. Новая тест-система для определения кобальта в воде на уровне ПДК // *Химия и технология воды*. - 1994. - Т.16, №2. - С.139-142.
52. **Запорожець О.А.**, Наджафова О.Ю., Погасій Л.Б., Савранський Л.І., Сухан В.В. Селективне визначення високомолекулярних четвертинних амонійних солей гібридними методами // *Вісник Київськ. ун-ту. Сер. Хімія*. - 1994. - Вип.32. - С.67-71.
53. **Запорожец О.А.**, Погасий Л.Б., Сухан В.В. Хемиллюминесценция 4-диэтиламинофталгидразида в присутствии соединений платины // *Журн. аналит. химии*. - 1993. - Т.48, №11. - С. 75-80.
54. **Запорожець О.А.**, Сурков В.А., Сухан В.В. Хемиллюминесцентный метод анализа объектов окружающей среды в сочетании с новым приборным обеспечением // *Тез. докл. XV Менделеевского съезда по общ. и прикл. хим. "Хим. проблемы экологии"*. Т.2.- Минск: Навука і тэхніка. - 1993. - С.412-413.
55. Сухан В.В., Савранский Л.И., **Запорожец О.А.**, Наджафова О.Ю., Лантух Г.В. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта с использованием модифицированного силикагеля // *Укр. хим. журн.* - 1992. - Т.58, №11. - С.990-994.
56. **Запорожец О.А.**, Наджафова О.Ю., Савранский Л.И., Сухан В.В. Сорбционно-хемиллюминесцентное определение кобальта 4-диэтиламинофталгидразидом в питьевой воде // *Укр. хим. журн.* - 1992. - Т.58, №9. - С.750-753.
57. Сухан В.В., **Запорожец О.А.** Сенсibilизированная хемиллюминесценция 4-диэтиламинофталгидразида в присутствии кобальта в мицеллярной среде // *Журн. аналит. химии*. - 1991. - Т.46, №12. - С.2342-2348.
58. **Запорожец О.А.**, Зубенко А.И., Марченко О.П., Сухан В.В. Применение дробного факторного эксперимента для изучения сенсibilизированной хемиллюминесцентной реакции // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. - 1991. - Т.34, №2. - С. 44-48.
59. Пилипенко А.Т., **Запорожец О.А.** Хемиллюминесцентное определение кобальта в растворе альбумина // *Укр. хим. журн.* - 1990. - Т.56, №11. - С.1177-1180.
60. Сухан В.В., **Запорожец О.А.** Назаренко А.Ю. Хемиллюминесцентное определение гидрохинона 4-диэтиламинофталгидразидом // *Вестн. Киев. ун-та. Сер. Химия*. - 1990. - Вып.31. - С.8-11.
61. Пилипенко А.Т., **Запорожец О.А.** Хемиллюминесцентные методы определения компонентов в водах (Обзор) // *Химия и технология воды*. -1989. - Т.11, №4. - С.321-329.
62. Пилипенко А.Т., **Запорожец О.А.**, Куличенко С.А. Хемиллюминесцентное определение анальгина // *Вестн. Киев. ун-та. Сер.Химия*.-1989. - Вип.30. - С.22-24.
63. Пилипенко А.Т., **Запорожец О.А.** Хемиллюминесцентное определение свинца 4-диэтиламинофталгидразидом // *Журн. аналит. химии*. - 1989. - Т.44, №1. - С.73-79.
64. Дубовенко Л.И., **Запорожец О.А.**, Пятницкий И.В. Хемиллюминесцентный метод определения никеля // *Укр. хим. журн.* - 1988. - Т.54, №2. - С.163-168.
65. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., **Запорожец О.А.** Хемиллюминесцентный метод определения анионных поверхностно активных веществ // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. - 1988. - Т. 31, №6. - С.127-128.

66. Спосіб візуально-тестового визначення додецилсульфата натрію: Пат. № 39256. Україна. МПК 6 G01N33/52, 5/04./ **О.А. Запорожець**, В.В. Верба, О.Ю. Наджафова, В.В. Сухан. - № 98031391; заявлено 19.03.98; Надрук. 15.06.2001, Бюл. №5. – 3 с.
67. Спосіб сорбційно-спектрофотометричного визначення заліза (Ш) у воді: Пат. № 39785. Україна. МПК 6 G01N30/48/ **О.А.Запорожець**, О.Ю. Наджафова, Г.С. Величко, В.В. Сухан. - № 98031392; заявлено 19.03.1998; Надрук. 15.06.2001, Бюл. № 5. – 5 с.
68. Спосіб тестового визначення заліза (Ш) у воді: Пат.№ 35725. Україна. МПК 6 G01N30/48/ **О.А. Запорожець**, О.Ю.Наджафова, В.В. Сухан. - № 98031393; заявлено 19.03.1998; Опубл. 16.04.2001., Бюл. № 3.- 6 с.
69. Спосіб тестового визначення кобальту в воді: Пат. № 27835. Україна. МПК С 01 N 33/52, 5/04/ В.В.Сухан В.В., **О.А.Запорожець**, О.Ю.Наджафова. - №94012869; заявлено 21.01.94; Надрук. 16.10.2000., Бюл.№ 5.- 4 с.
70. Спосіб визначення алкілсульфатів та алкілсульфонатів: Пат. № 28610. Україна. МПК 5 G01N33/52, 5/04/ **О.А.Запорожець**, В.В.Верба, О.Ю.Наджафова, В.В.Сухан. - №97073799; заявлено 16.07.97; Надр.16.10.2000; Бюл.№5. - 5 с.
71. Спосіб визначення додецилсульфату натрію: Патент № 22886. Україна. МПК С01N33/52, 5/04/ **О.А.Запорожець**, В.В.Верба, О.Ю. Наджафова, В.В. Сухан. - № 96104085; заявлено 29.10.96; Надр. 30.06.98, Бюл.№3. - 8 с.
72. Спосіб визначення додецилсульфату натрію: Пат. № 19579. Україна. 5 G01N33/52, 5/04/ **О.А.Запорожець**, В.В.Верба, О.Ю.Наджафова, В.В.Сухан. - № 96072593; заявлено 02.07.96; Надр.25.12.97, Бюл.№ 6. - 8 с.
73. Спосіб визначення кобальта у воді: Пат.№5274. Україна. МПК 5 G01N 21/76/ В.В.Сухан, О.Ю.Наджафова, **О.А.Запорожець**, А.А.Бугрим, Л.І.Савранський. - № 94250577; заявлено 18.04.91; Надрук. 28.12.94, Бюл. №7. - 4 с.
74. Способ определения кобальта в воде: А.с.№1800328. СРСР. МКИ 5 G01N 21/76/ В.В.Сухан., О.Ю.Наджафова, **О.А.Запорожец**, А.А.Бугрим, Л.И.Савранский. - №4928649; заявлено 18.04.1991; Надрук. 07.03.1993, Б.И. №9. – 6 с.
75. Способ определения кобальта: А.с.№1712865. СССР. МКИ 5 G01N 31/22/ В.В.Сухан, **О.А.Запорожец**, О.П.Марченко. - № 4773615/26; заявлено 31.10.1989; Надрук.15.02.1992, Б.И. № 6. - 4 с.
76. Способ количественного определения анионных поверхностно-активных веществ: А.с.№1675749. СССР. МКИ 5 G01N 21/78/ А.Т.Пилипенко, **О.А.Запорожец**, О.П.Марченко, С.А.Куличенко, С.А.Доленко. - № 4717947; заявлено 11.07.89; Надрук. 07. 09. 1991, Б.И. № 33. - 2 с.
77. Способ определения свинца: А.с.№1605195. СССР. МКИ5 G01N 31/22/ А.Т.Пилипенко, **О.А.Запорожец**. - № 4462181; заявлено 21.07.88; Надрук. 07.11.1990, Б.И. № 41.- 2 с.
78. Способ количественного определения *n*-бензохинона: А.с. № 1617330. СССР. МКИ 5 G01N 21/76/ В.В.Сухан, **О.А.Запорожец**, А.Ю.Назаренко. - №4663131; заявлено 26.01.1989; Надрук. 30.12.1990, Б.И. №48.- 2 с.
79. Способ определения анальгина: А.с.№1448255. СССР. МКИ 4 G01N 21/78/ А.Т.Пилипенко, **О.А.Запорожец**, С.А.Куличенко. - № 4297410; заявлено 19.06.1987; Надрук. 30.12.1988, Б.И. № 48. – 3 с.
80. Способ количественного определения лаурилсульфата натрия: А.с. №1352329. СССР. МКИ 4 G01N 21/78/ И.В.Пятницкий, А.Ю.Назаренко, **О.А.Запорожец**. - № 4042721; заявлено 25.03.1986; Надрук. 15.11.1987, Б.И. № 42.- 2 с.

**Запорожець О.А.** Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 - аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2003.

Дисертація присвячена розробці теоретичних підходів та практичних рекомендацій щодо гетерогенізації органічних аналітичних реагентів шляхом їх нековалентної іммобілізації на поверхні нефункціоналізованих КЗ з метою створення сорбційно-спектроскопічних і ВТ-методик аналізу, придатних для застосування не лише в умовах стаціонарної лабораторії, а й на місці відбору проби. На основі систематичного дослідження іммобілізації на КЗ матрицях близько 40 органічних реагентів, їх комплексних сполук та ІА виявлені основні чинники, що впливають на хіміко-аналітичні властивості ТР такого типу. Розроблено нові аналітичні форми комплексоутворюючих, аніонообмінних та ХЛ реагентів. Методом молекулярного збирання ліганду на поверхні КЗ отримано ТР, які утворюють з іонами металів комплекси із співвідношенням  $M:R=1:2$ . На основі кількісної оцінки комплексоутворюючої здатності адсорбованих реагентів обґрунтовано причини зростання їхньої вибірковості порівняно з аналогами у розчині. Отримано кореляційні рівняння, які дозволяють не лише прогнозувати, а й скеровувати хіміко-аналітичні властивості ТР. Розроблено низку сорбційно-спектроскопічних і ВТ методик, які за основними метрологічними характеристиками вигідно відрізняються від кращих аналогів з літератури. Сформульовані найбільш перспективні області застосування розроблених ТР та окреслені напрямки подальших досліджень.

Ключові слова: іммобілізація, кремнезем, комбіновані спектроскопічні методи аналізу, тест-методи, твердофазні аналітичні реагенти

**Запорожець О.А.** Адсорбированные на кремнеземах органические реагенты в комбинированных спектроскопических и тест-методах анализа. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2003.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ и практических рекомендаций, касающихся гетерогенизации органических аналитических реагентов путем их нековалентной иммобилизации на поверхности нефункционализированных высокодисперсных кремнеземов (КЗ) с целью создания на их основе высокочувствительных, избирательных и в то же время простых, экспрессных и экологически безопасных комбинированных и тест-методов анализа, пригодных для использования не только в условиях стационарной лаборатории, но и непосредственно на месте отбора пробы. На основе систематического исследования иммобилизации на КЗ матрицах более 40 органических реагентов различных классов, их комплексных соединений и ионных ассоциатов (ИА) сформулированы критерии выбора оптимальных для этой цели растворителя, модификаторов и КЗ матрицы, выявлены основные факторы, влияющие на прочность удерживания реагента на поверхности и вызывающие изменение протолитических и комплексообразующих свойств модификатора и, соответственно, химико-аналитических характеристик твердофазного реагента (ТР). Разработаны новые типы ТР с комплексообразующими,

анионообменными и хемиллюминесцентными (ХЛ) свойствами. Методом молекулярной сборки лиганда на поверхности КЗ получены ТР, образующие с ионами металлов комплексы с соотношением компонентов  $M:R=1:2$ . На основе количественной оценки комплексообразующей способности адсорбированных на КЗ реагентов обоснованы причины увеличения их избирательности по сравнению с аналогами в растворе и усиления влияния гидролиза элементов на их комплексообразование в условиях гетерогенной реакции. Получены корреляционные уравнения, позволяющие не только прогнозировать, но и целенаправленно изменять свойства ТР. На основе выявленных в ходе исследования закономерностей разработан комплекс сорбционно-спектроскопических (с детектированием сигнала методами твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения, ХЛ, люминесценции, ААС) и тест – методик, которые по своим метрологическим характеристикам выгодно отличаются не только от стандартных методик, но и лучших аналогов из литературы. Сформулированы наиболее перспективные области аналитического применения разработанных ТР.

Ключевые слова: иммобилизация, кремнезем, комбинированные спектроскопические методы анализа, тест-методы, твердофазные аналитические реагенты

**Zaporozhets O.A.** Organic reagents adsorbed on silica gels in the hyphenated spectroscopic technique and test methods of analysis.- Manuscript.

Thesis of a doctors degree by speciality 02.00.02 – analytical chemistry.- Taras Shevchenko Kyiv University, Kyiv, 2003.

The present thesis is devoted to the creation of solid phase analytical reagents on the base of non-functionalized silica modified with organic reagents by their adsorption. The aim was to work out the effective analytical forms for the hyphenated spectroscopic technique and the test methods, which can be used not only under stationary laboratory conditions, but also at the site of sampling. The immobilization of more than 40 organic reagents of different classes, their complexes and ion associates was studied systematically. As a result, the main factors influencing the strength of the matrix modifier fixing on the surface and the analytical properties of the immobilized reagent were established. The novel solid phase chemiluminescent and complexing reagents, and anionic exchangers were developed. Complexing abilities of the reagents immobilized were studied, and the reasons for the selectivity increase in comparison with that in solution were explained. The correlation equations obtained make possible to foresee and, moreover, to change the analytical properties of solid phase reagents. The proposed sorption-spectroscopic and semiquantitative visual methods have considerable advantages in comparison with the best analogues existing. The perspective fields of analytical application and the tendencies of further investigation were defined.

Key words: immobilization, silica gel, hyphenated technique, test method, solid phase analytical reagents