

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**ІВАНЬКО ЛОНЕЛЬ СТЕПАНІВНА**

УДК 543.42.062 : 546.831 : 546.814 : 546.683.3

**ІММОБІЛІЗОВАНІ НА КРЕМНЕЗЕМІ АНТРАХІНОНИ, ФЛАВОНОЇДИ  
ТА КРАУН-ЕФІРИ ЯК ТВЕРДОФАЗНІ РЕАГЕНТИ  
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Sn(IV), Tl(III), Zr(IV) ТА ФЛУОРИДУ**

02.00.02 - Аналітична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ - 2001

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук, доцент  
**Запорожець Ольга Антонівна**,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка,  
доцент кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, старший науковий  
співробітник

**Самчук Анатолій Іванович**  
Інституту геохімії, мінералогії та  
рудоутворення НАН України,  
завідувач відділу

кандидат хімічних наук,  
**Зайцева Галина Миколаївна**  
Національний медичний університет  
ім. О.О.Богомольця,  
старший викладач

Провідна установа:

Інститут монокристалів НАН України,  
м Харків

Захист відбудеться “\_\_\_\_\_” лютого 2002 р. о \_\_\_\_ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, м. Київ-33, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

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

Автореферат розісланий “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2002 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Олексенко Л.П.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** При визначенні мікрокількостей полівалентних елементів в технологічних та природних об'єктах сучасні фізико-хімічні методи аналізу не завжди забезпечують отримання надійних результатів, що пов'язано з обмеженою чутливістю методів чи стороннім впливом матриці зразка. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є застосування в аналізі сорбційних методів, які дозволяють здійснювати індивідуальне чи групове вилучення мікроелементів, нівелюючи вплив компонентів матриці та забезпечуючи високі коефіцієнти концентрування. Перспективними в цьому плані є модифіковані органічними реагентами високодисперсні кремнеземи (КЗ) та композиційні матеріали на їх основі, завдяки поєднанню переваг самої матриці, зокрема механічної та хімічної стійкості, високої швидкості встановлення гетерогенної рівноваги, з чутливістю і вибірковістю іммобілізованих аналітичних реагентів. Використання таких твердофазних реагентів (ТР) в практиці аналізу дозволяє знизити межу виявлення (МВ) досліджуваних компонентів, підвищити вибірковість та експресність визначення за рахунок поєднання операцій розділення, концентрування та детектування аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату. Адсорбційне модифікування поверхні КЗ дозволяє отримати твердофазні реагенти, що за своїми хіміко-аналітичними властивостями не поступаються хімічно модифікованим, але при цьому вигідно відрізняється простотою та економічністю.

В аналітичній хімії полівалентних елементів (ПВЕ) найкращими органічними реагентами є кисневмісні. Основними недоліками методик на їх основі є невисока чутливість, незадовільні вибірковість та відтворюваність, необхідність підвищення рН розчину, проведення реакції при підвищеній температурі у псевдогомогенному середовищі. Останнім часом показано, що іммобілізація О-реагентів, зокрема антрахінонів та флавоноїдів, на поверхні полімерних матеріалів та іонообмінників різних типів сприяє покращенню їх хіміко-аналітичних властивостей, зокрема таких як чутливість та вибірковість. Створенню О-вмісних ТР із заздалегідь визначеними властивостями та розвиток сорбційно-спектроскопічних методів на їх основі гальмується тим, що переважає емпіричний підхід до вибору матриць, модифікаторів та способів їх іммобілізації.

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

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розробка ТР на основі адсорбційно закріплених на КЗ О-вмісних органічних реагентів 1,2-дигідроксіантрахінону (алізарину, Aliz), 1,2,5,8-тетрагідроксіантрахінону (хіналізарину), 5,7,2',4'-тетрагідроксіфлавонолу (морину), 5,7,3',4'-тетрагідроксіфлавонолу (кверцетину), гематоксиліну та цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) і створення на їх основі сорбційно-спектроскопічних методик визначення ПВЕ у природних та технологічних об'єктах.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити сорбцію високодисперсними КЗ Aliz, хіналізарину, морину, кверцетину, ДЦГ18К6 з розчинників різної природи;
- встановити зв'язок між природою взаємодії на міжфазній границі "розчин органічного реагенту – КЗ" та хіміко-аналітичними характеристиками іммобілізованого реагенту;

- дослідити взаємодію іммобілізованих реагентів з ПВЕ залежно від концентрації, кислотності та об'єму розчину, маси сорбенту; встановити оптимальні умови їх концентрування з розведених розчинів та визначення спектроскопічним чи візуально-тестовим методами;
- встановити можливості усунення впливу конкуруючих іонів шляхом підбору рН та маскуючих агентів;
- розробити методики сорбційно-спектроскопічного визначення мікрокількостей флуориду, Zr(IV), Sn(IV) та Tl(III) і провести апробацію розроблених методик на реальних об'єктах.

*Об'єкт дослідження:* Адсорбційно закріплені на кремнеземі кисневмісні модифікатори як твердофазні реагенти на полівалентні елементи.

*Предмет дослідження:* Іммобілізовані на кремнеземі антрахінони, флавоноїди та краун-ефір як твердофазні реагенти для визначення Sn(IV), Tl(III), Zr(IV) та флуориду.

*Методи дослідження:* сорбційні, ІЧ-спектроскопія, УФ/Віз-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розв'язано нагальну наукову проблему створення О-вмісних ТР, придатних для високочутливого та вибіркового визначення ПВЕ. Вперше проведено систематичне дослідження впливу природи розчинника, хімії поверхні КЗ, будови молекули реагенту та способу його закріплення на поверхні на хіміко-аналітичні властивості адсорбованих на КЗ алізарину, морину, кверцетину та дициклогексил-18-краун-6. На основі проведених досліджень отримані придатні для аналітичного застосування хелатоутворюючі сорбенти. Спектроскопічними методами (ІЧ-, УФ- та видимої спектроскопії) доведено вплив розчинника та поверхні на природу закріплення цих реагентів на поверхні КЗ, природу взаємодії іммобілізованих реагентів з ПВЕ. Показано, що адсорбційне закріплення О-вмісного реагенту на поверхні КЗ призводить до підсилення його кислотних властивостей, що сприяє підвищенню вибіркової його взаємодії з ПВЕ у порівнянні з перехідними металами. Встановлено, що взаємодія адсорбційно іммобілізованого краун-ефіру з Tl(III) в кислому середовищі в присутності броміду обумовлена утворенням на поверхні комплексів за рахунок зовнішньосферної координації.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені ТР на основі адсорбційно закріплених Aliz, морину, кверцетину, ДЦГ18К6 та доведена доцільність використання їх для вилучення і безпосереднього спектроскопічного визначення відповідно флуориду в питній воді, Zr(IV) і Sn(IV) в сплавах та Tl(III) в забруднених природних та питних водах.

На основі проведених досліджень розроблені:

- чутливі ( $MВ = 0.2 \text{ мкг/см}^3$ ) та вибіркові сорбційно-спектроскопічна (за вимірюванням коефіцієнтів дифузного відбиття сорбентів) та візуально-тестова методики визначення флуориду в питній воді з іммобілізованим алізарином;
- чутлива ( $MВ = 0.02 \text{ мкг/см}^3$ ), вибіркова та проста у виконанні сорбційно-спектроскопічна методика визначення Zr(IV) в сплавах на основі алюмінію з використанням іммобілізованого морину ;
- експресна та проста (без попереднього відділення від основи) сорбційно-спектроскопічна методика визначення  $\geq 0.0001\%$  Sn(IV) у цинку високої чистоти з використанням іммобілізованого кверцетину ;
- вибіркові по відношенню до іонів  $K^+$  і Pb(II) сорбційно-спектроскопічна, а також спектрофотометрична та екстракційно-спектрофотометрична методики визначення Tl(III) в забруднених водах різних категорій з дициклогексил-18-краун-6.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задачі досліджень здійснювалась науковим керівником

за участю дисертанта. Аналіз даних літератури і експериментальні дослідження проводились автором самостійно. Обговорення та тлумачення результатів досліджень відбувалося за активною участю дисертанта. Узагальнення результатів та формулювання висновків проводилось з науковим керівником та за участю проф. В.В.Сухана.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались і обговорювались на Міжнародній конференції з аналітичної хімії (Москва, 1997), Симпозіумі з адсорбції та хроматографії (Львів, 1997), Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії, присвяченій 90-річчю від дня народження чл.-кор. НАН України, професора В.А.Назаренка (Ужгород, 1998), III Всеросійській конференції з міжнародною участю "Екоаналітика - 98" (Краснодар 1998), IX щорічній конференції SETAG-Europe (Лейпциг, 1999), симпозіумі "Новітні наукоємні функціональні матеріали" в рамках I-ї Всеукраїнської конференції "Сучасні проблеми неорганічної хімії" (Київ, 1999), міжнародній конференції "Чистота довкілля у нашому місті" (Львів, 1999), щорічній Пітсбургській конференції з аналітичної хімії та прикладної спектроскопії (Новий Орлеан, 2000), Всеукраїнська (з міжнародною участю) конференції з аналітичної хімії, присвячена 100-річчю від дня народження професора М.П. Комаря (Харків, 2000), Першій спільній науковій конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та Університету Поля Сабатьє (Тулуза), Київ, 2001 р. та щорічних конференціях викладачів та співробітників хімічного факультету Київського університету імені Тараса Шевченка (1998 та 2000).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 15 наукових робіт, серед яких 6 статей та 9 тез доповідей.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 180 сторінках машинописного тексту, включає 30 таблиць, 62 рисунки; складається зі вступу, 7 розділів та загальних висновків. Список цитованої літератури включає 184 джерела.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **першому** розділі наведено критичний огляд літератури з проблем застосування О-вмісних органічних реагентів, зокрема похідних антрахінону, флавоноїдів та краун-ефірів у фотометричному аналізі. Показано, що актуальною залишається проблема підвищення чутливості та вибіркової методик визначення ПВЕ та сформульовано основні задачі та етапи виконання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір об'єктів та методів експериментальних досліджень. Як модифікатори були обрані О-вмісні органічні аналітичні реагенти, зокрема похідні антрахінону, флавоноїди та краун-ефіри, що обумовлено високою спорідненістю ПВЕ до реагентів такого типу, а також тим, що утворені за їх участю комплексні сполуки інтенсивно забарвлені, характеризуються порівняно високою стійкістю, погано розчинні у воді, що запобігає їх десорбції при виконанні аналізу у водному середовищі. Крім того, хіміко-аналітичні властивості вказаних реагентів у рідкій фазі добре вивчені, що відкриває можливість прогнозування доцільності використання тих чи інших модифікаторів для отримання ТР. Антрахінони обрані як модельні сполуки для дослідження зміни протолітичних властивостей модифікатора при іммобілізації з огляду на суттєву відмінність констант дисоціації їх гідроксогруп та спектральних характеристик окремих протолітичних форм. Вибір морину та кверцетину обумовлений тим, що їх молекули при однаковій брутто-формулі розрізняються будовою. Краун-ефіри взаємодіють з іонами металів не за хелатним, а за механізмом "хазяїн-гість". Як модельні нами обрані два ізомери ДЦГ18К6, що

розрізняються просторовою будовою.

В представленій роботі як матриця досліджувались високодисперсні КЗ (табл.1), які розрізняються пористістю, розміром часток, питомою площею поверхні та типом активних адсорбційних центрів.

Таблиця 1

Основні характеристики використаних КЗ

Кремнезем	Виробник	Позначення	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$	pH суспензії	Активні групи поверхні
Silics A 300	м. Калуш, Україна	Silics	300	НП	4.4	О-Н
Silpearl UV 254	Chemapol	СП	600	16	4.5	О-Н
L 40/100	Chemapol	СГ1	600	8	4.7	О-Н
Silica Gel 60	Merck	СГ2	490	6	7.5	О-М

Імобілізацію органічних реагентів на поверхню КЗ (статичний режим) здійснювали адсорбцією з розчинників різної природи. Дослідження взаємодії немодифікованих КЗ з реагентами та отриманих ТР з ПВЕ здійснювали спектроскопічними методами (ІЧ-, УФ-, видимої спектрофотометрії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ)). Умовну константу дисоціації іммобілізованого Aliz ( $pK_a^1$ ) визначали методами М.П.Комаря та рН-потенціометрії. Склад комплексів, що утворюються на поверхні модифікованих КЗ визначали на основі ізотерм сорбції та результатів спектроскопічних досліджень. Для з'ясування складу комплексів ТІ(III) з ДЦГ18К6 використовували метод Бента і Френча (в екстракційній системі) та Б'єррума (на поверхні).

**Третій розділ** присвячено розробці та дослідженню властивостей придатних для застосування в аналітичній практиці нових аналітичних форм Aliz та хіналізарину. Дослідження сорбції реагентів з розчинників різних типів показало, що найбільша сорбційна ємність досягається у випадку сорбції з малополярних розчинників, зокрема з толуолу на поверхню СГ1, СГ2 та СП. З точки зору використання в аналітичній практиці мезопористі СГ1 та СГ2 у порівнянні з СП характеризуються більш високою швидкістю седиментації та зручністю відокремлення від розчину. На прикладі цих сорбентів показано, що активні групи поверхні впливають не тільки на сорбційну ємність, але й на орієнтацію молекул модифікатора в адсорбційному шарі. На рис.1. співставлені спектри дифузного відбиття Aliz-СГ1, Aliz-СГ2 та спектри поглинання молекулярної та аніонних форм Aliz. Батохромний зсув максимуму в спектрах відбиття свідчить про поляризацію молекул Aliz. Величина зсуву ( $\Delta\lambda_{\text{max}}$ ) зростає із збільшенням полярності поверхні. Цей ефект може бути обумовлений тим, що закріплення антрахінонів супроводжується утворенням водневих зв'язків за участю функціональних груп молекул реагенту. З одного боку, це обумовлює міцне зв'язування модифікатора з поверхнею, а з іншого – погіршує комплексоутворюючі властивості іммобілізованого реагенту внаслідок участі його функціонально-аналітичних угруповань у закріпленні на поверхні і призводить (у випадку СГ2) до зменшення контрастності реакції комплексоутворення. Тому у подальших дослідженнях використовували СГ1.

Відсутність ділянки насичення на ізотермі сорбції Aliz з толуолу на СГ1 (рис.2, крива 1) та характер спектрів відбиття Aliz-СГ1 (рис.3) свідчать про полімолекулярну сорбцію. Співставлення хіміко-аналітичних властивостей ТР з різною будовою адсорбційного шару показало, що ТР з полімолекулярними шарами Aliz на поверхні (Aliz-СГ) має кращі властивості, оскільки чутливість та контрастність реакції в цьому випадку вищі, а відносна десорбція реагенту з поверхні – менша (табл.2).

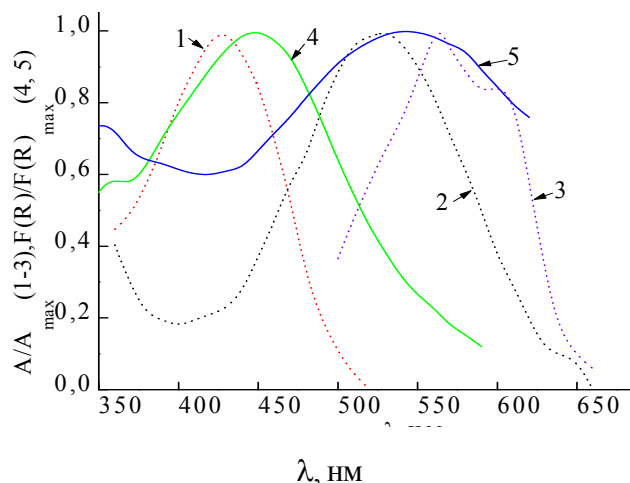


Рис.1. Нормовані спектри поглинання етанольних (10%) розчинів молекулярної (1), моно-(2) та діаніонної (3) форм Aliz, дифузного відбиття Aliz-СГ1(4), Aliz-СГ2(5). рН: 2.9 (1), 8.3 (2), 13.0 (3).

Дослідження протолітичних властивостей Aliz-СГ показало, що при іммобілізації кислотні властивості Aliz підвищуються ( $pK_a^I = 4.4 \pm 0.1$  у порівнянні з  $pK_a^I = 5.9 \pm 0.1$  у розчині). Тобто, вплив поверхні подібний до дії замісника акцепторного типу в молекулі реагенту. Зниження  $pK_a^I$  реагенту спричиняє зміщення

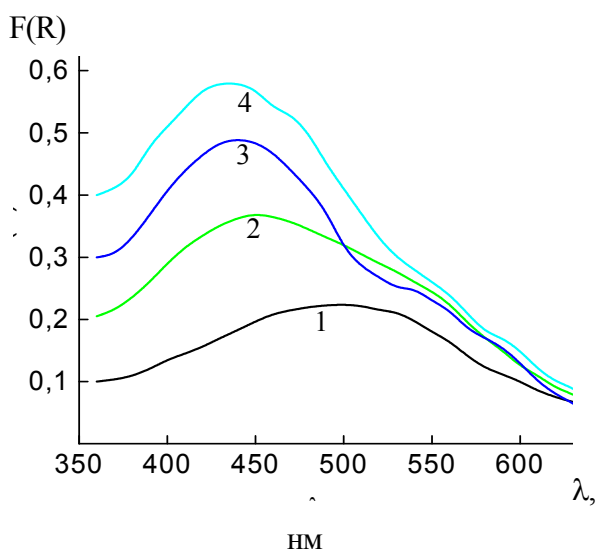


Рис.3. Спектри дифузного відбиття Aliz-СГ1 з різним вмістом Aliz на поверхні. а,  $10^{-6}$  моль/г : 0.9 (1), 4.0 (2), 8.4 (3), 15.3 (4).

Але навіть в цьому випадку ізотерми сорбції мають S-тип, що обумовлене сорбцією ПВЕ у вигляді катіонних полімерних гідроксокомплексів. Вузкий інтервал лінійності градуовального графіка (ГГ), невисокий коефіцієнт концентрування ( $100 \text{ см}^3/\text{г}$ ) та чутливість визначення ( $MB=90 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ ), обмежують застосування Aliz-СГ для визначення ПВЕ. Присутність флуориду в розчині запобігає утворенню комплексу Zr(IV) з Aliz-СГ. При сталій концентрації Zr(IV) у розчині аналітичний сигнал в СДВ при  $\lambda=550 \text{ нм}$  зменшується прямопропорційно збільшенню концентрації F в розчині, що свідчить про перспективність використання Aliz-СГ для непрямого визначення F. На основі системи "Zr(IV) - Aliz-СГ" розроблено сорбційно-спектроскопічну методику, а також кольорову шкалу для візуально-тестового (ВТ)

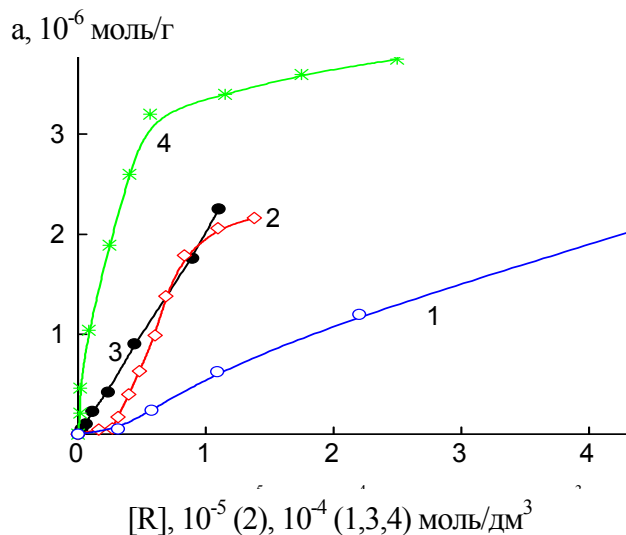


Рис.2. Ізотерми сорбції СГ1 Aliz (1) з толуольного, морину (2) і кверцетину (3) з ацетон-гексанового(1:4) та ДЦГ18К6 (4) хлороформного (4) розчинів.  $V=5.0 \text{ см}^3$ ,  $m=0.020 \pm 0.001 \text{ г}$ .

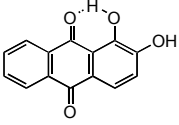
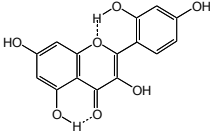
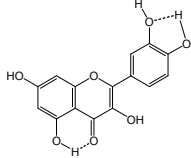
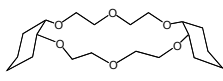
оптимального рН комплексоутворення в область більшої кислотності та призводить до підвищення вибіркової ТР по відношенню до ПВЕ в порівнянні з перехідними металами. Робочий діапазон рН ( $pH_{роб}$ ) ТР лежить у межах від рН 5 % десорбції реагенту до  $pK_a^I$ . У випадку елементів, схильних до гідролізу, верхня границя  $pH_{роб}$  обмежується  $pH_{гідролізу}$  ПВЕ. Комплексоутворення спостерігається у випадку перекривання діапазонів  $pH_{роб}$  та оптимального рН утворення комплексу в розчині. Ці умови у випадку Aliz-СГ виконуються лише для Zr(IV) і Hf(IV). Сорбційними та спектроскопічними методами встановлено, що комплексоутворення на поверхні Aliz-СГ спостерігається лише у випадку Zr(IV) та Hf(IV), які утворюють найбільш стійкі комплекси у розчині.

визначення F<sup>-</sup>. Межі лінійності шкали обґрунтовано методом кольорометрії.

Імобілізація хінализарину на поверхні КЗ не призвела до покращення його хіміко-аналітичних характеристик, зокрема стабільності реагенту.

Таблиця 2

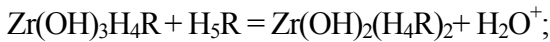
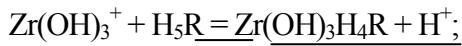
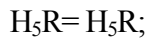
## Характеристики розроблених твердофазних реагентів

Реагент	Розчинник	Тип ізотермі сорбції	Позначення ТР	a, мкмоль/г	Стійкий в межах рН	Визначувані елементи
 Aliz	Толуол	S	Aliz -СГ	10 ± 1	0.0-7.0	F <sup>-</sup>
 морин	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:4)	S	морин -СГ	20 ± 1	0.0-6.0	Zr(IV)
 кверцетин	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:4)	C	кверцетин -СГ	10 ± 1	0.0-6.0	Sn(IV)
 ДЦГ18К6	Хлороформ	L	ДЦГ18К6-СГ	9 ± 1	1.0-4.0	Tl(III)

У четвертому розділі наведено результати експериментального дослідження сорбції морину та кверцетину. Показано, що кращими хіміко-аналітичними характеристиками, а саме високою ємністю за реагентом, стійкістю до дії кислот та у часі характеризується морин-СГ та кверцетин-СГ, отримані сорбцією реагентів з ацетоно-гексанової (1:4) суміші. Сорбційними та спектроскопічними методами (ІЧ, СДВ) досліджено природу взаємодії на межі розділу фаз “розчин реагенту – КЗ” і встановлено, що закріплення морину та кверцетину на поверхні супроводжується утворенням водневих зв’язків за участю функціональних груп реагентів. Ізотерми сорбції морину та кверцетину з ацетоно-гексанового розчину наведені на рис.2 (криві 2, 3). Різний тип ізотерм (S та C відповідно) свідчить про неоднакову природу закріплення реагентів на поверхні СГ1. При невисоких концентраціях морину у розчині (початкова ділянка ізотерми) незначна сорбція є наслідком конкурентної взаємодії між молекулами реагенту та ацетону за адсорбційні центри, а при подальшому зростанні концентрації реагенту в розчині переважає полімолекулярна сорбція, про що свідчать також зміни в спектрі відбиття морин-СГ при збільшенні вмісту морину на поверхні (рис.4). У випадку сорбенту з полімолекулярними шарами морину на поверхні (рис.4, крива 3) контрастність реакції з іонами металів буде більшою, що робить застосування в аналітичній практиці більш перспективним. Основні хіміко-аналітичні властивості морин-СГ наведені у табл.2. У діапазоні рН 0 – 6 при співвідношенні V/m ≥ 250 см<sup>3</sup>/г та a<sub>морин</sub> ≥ 20 мкмоль/г десорбція модифікатора не перевищує 5%. Дослідження комплексоутворюючих властивостей морин-СГ показало, що в робочому



діапазоні рН з ТР взаємодіють лише Zr(IV) та Hf(IV). Оптимальним є інтервал 0.09-0.11 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Про це свідчить L-тип (рис.5, крива 1) ізотерми сорбції (максимальна сорбційна ємність  $a_{Zr(IV)}=7.0 \cdot 10^{-5}$  моль/г, умовна константа сорбції  $b=2.33 \cdot 10^4$  дм<sup>3</sup>/моль) та характер спектру відбиття (рис.6). Видно, що на поверхні переважає комплекс вищої стехіометрії. Враховуючи попередні дані та наявність часткової десорбції реагенту у розчин з утворенням комплексу нижчої стехіометрії, а також стан морину на поверхні морин-СГ (молекулярна форма) та Zr(IV) у розчині в умовах рН=1, схему взаємодії на межі розділу фаз можна представити таким чином:



Комплекс нижчої стехіометрії утворюється на поверхні в результаті наступних реакцій:

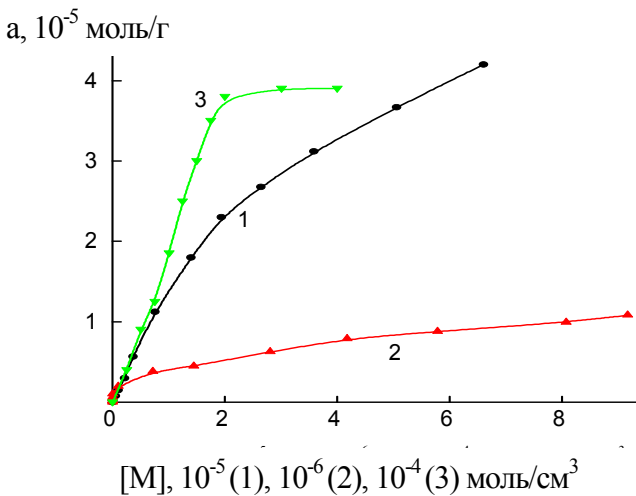
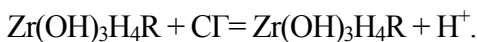
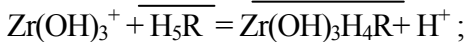


Рис.5. Ізотерми сорбції Zr(IV) морин-СГ(1), Sn(IV) кверцетин-СГ(2), Tl(III) ДЦГ18К6-СГ(3).  $V=10.0$  см<sup>3</sup>,  $m, г$ : 0.02(1,3), 0.1(2),  $C_{NaCl}=1.0$  моль/л (2),  $a_{морин}=2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/г(1),  $a_{кверцетин}=8.0 \cdot 10^{-6}$  моль/г(2),  $a_{ДЦГ18К6}=9.0 \cdot 10^{-6}$  моль/г рН: 1.0 (1), 2.0 (2, 3)).

Зростання аналітичного сигналу при  $\lambda=440$  нм в СДВ пропорційно збільшенню концентрації Zr(IV) у розчині покладено в основу сорбційно-спектроскопічного визначення Zr(IV) з використанням морин-СГ.

Ізотерма сорбції кверцетину з того ж розчинника (рис.2, крива 3) належить до С-типу, що вказує на іншу, ніж у випадку морину, природу закріплення. Форма СДВ кверцетин-СГ (рис.7, крива 5) з вмістом реагенту на поверхні, що відповідає початковим ділянкам ізотерми, свідчить про участь карбонільної

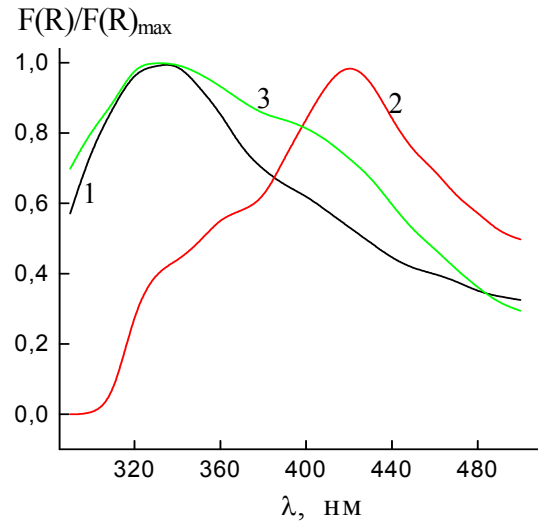


Рис.4. Нормовані спектри дифузного відбиття морин-СГ з різним вмістом морину на поверхні.  $a, 10^{-5}$  моль/г: 0.2 (1), 1.0 (2), 1.8 (3).

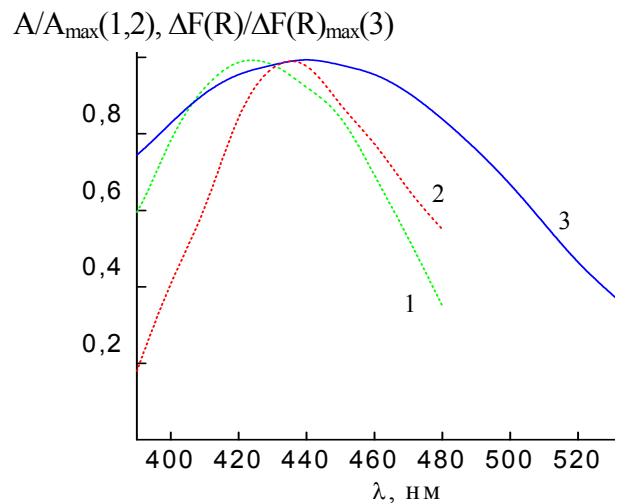


Рис.6. Нормовані спектри поглинання водно-органічних розчинів комплексів Zr:морин=1:1(1) та 1:2 (2) та дифузного відбиття морин-СГ з сорбованим Zr(IV) (3).  $a_{морин}=2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/г.

групи у закріпленні. На користь припущення про паралельне розміщення молекул кверцетину на поверхні, завдяки участі кількох функціональних груп та  $\pi$ -системи молекули у закріпленні на поверхні свідчить висока міцність утримання модифікатора на поверхні КЗ. Десорбція його при  $a_{\text{кверцетин}} \geq 8.0 \cdot 10^{-6}$  моль/г та співвідношенні  $V/m \leq 100$  см<sup>3</sup>/г навіть при концентрації кислоти  $\leq 5.0$  моль/дм<sup>3</sup> не перевищує 5%. Відсутність ділянки насичення на ізотермі сорбції кверцетину СГ1 (рис.2, крива 3) вказує на полімолекулярну природу сорбції, обумовлену асоціацією молекул реагенту в ацетоно-гексановому розчині при  $C_{\text{кверцетин}} \geq 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Основні хіміко-аналітичні характеристики ТР наведені в табл. 2.

$A/A_{\text{max}}(1-4), F(R)/F(R)_{\text{max}}(5)$

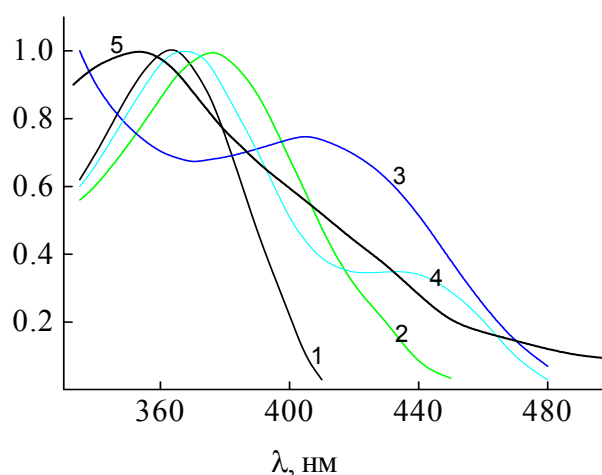


Рис.7. Нормовані спектри поглинання водно-етанольних (10%) розчинів молекулярної (1), ди- (2), трианіонної (3) та протонованої (4) форм кверцетину, а також СДВ кверцетин-СГ (5). рН: 4.9(1), 9.0(2), 13.0(3).  $C_{\text{HCl}}=5.0$  моль/дм<sup>3</sup> (4),  $C=1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (1-4);  $a=3.4 \cdot 10^{-6}$  моль/г (5, 6).

$A/A_{\text{max}}(1,2), \Delta F(R)/\Delta F(R)_{\text{max}}(3)$

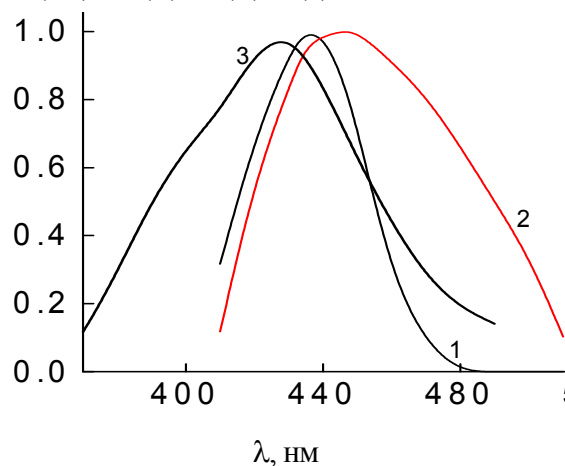
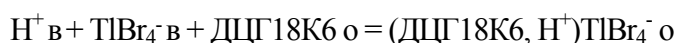


Рис.8. Нормовані спектри поглинання водно-етанольних (40 %) розчинів комплексів Sn(IV) з кверцетином складу Sn(IV):кверцетин=1:1(1), 1:2(2) та СДВ кверцетин-СГ з сорбованим Sn(IV) (3).  $C_{\text{Sn(IV)}}=2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{NaCl}}$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0(1), 1.0(2).  $C_{\text{кверцетин}}=5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН=2.0.

Дослідження комплексоутворюючих властивостей кверцетин-СГ показало, що ТР взаємодіє лише з Zr(IV) і Sn(IV). Реакція з Zr(IV) супроводжується суттєвою десорбцією реагенту та утворенням комплексу у розчині, що підтверджує участь 3,4-ортооксикарбонільного угруповання у закріпленні модифікатора на поверхні. Sn(IV) не викликає десорбції реагенту з поверхні, що може бути наслідком взаємодії через ортодифенольне угруповання, яке задіяне у внутрішньомолекулярних водневих зв'язках і не бере участі в закріпленні реагенту на поверхні. Для запобігання гідролізу сорбцію Sn(IV) вивчали у присутності 1.0 моль/дм<sup>3</sup> NaCl. Показано, що за таких умов Sn(IV) знаходиться у розчині у вигляді SnCl<sub>4</sub>. При рН $\geq$ 1.8 та співвідношенні  $V/m \leq 200$  см<sup>3</sup>/г Sn(IV) кількісно ( $\geq$ 98%) вилучається з водного розчину. Н-Тип ізотерми сорбції (рис.5, крива 2) підтверджує наявність хімічної взаємодії. Характер СДВ (рис.8, крива 3), а також той факт, що співвідношення максимальної ємності за Sn та реагентом дорівнює одиниці, свідчать на користь комплексу найпростішої стехіометрії (рис.8, крива 1). Зростання аналітичного сигналу в СДВ кверцетин-СГ пропорційно збільшенню вмісту Sn(IV) у розчині дозволило використати кверцетин-СГ для сорбційно-спектроскопічного визначення Sn(IV).

У п'ятому розділі досліджено можливість іммобілізації краун-ефірів на поверхні СГ1 з метою зменшення токсичності методик шляхом закріплення ліганду на поверхні та заміни екстракції сорбцією. Встановлено, що СГ1 вилучає лише цис-син-цис ДЦГ18К6. Основні хіміко-аналітичні властивості

отриманого ТР (ДЦГ18К6-СГ) наведені у табл.2. Досліджено взаємодію ДЦГ18К6-СГ з іонами металів і встановлено, що ТР на відміну від реакції в розчині не взаємодіє з Pb(II) та Tl(I) при pH ≥ 1. У той же час Tl(III) кількісно вилучається з слабокислого бромідного розчину, хоча діаметр його катіону не відповідає розмірам порожнини ДЦГ18К6. Оскільки відомості щодо цієї реакції в розчині в літературі відсутні, було досліджено взаємодію Tl(III) з ДЦГ18К6 в гетерогенній (вода-хлороформ) та псевдо-гомогенній (в присутності поверхнево активної речовини) системах. Показано, що в екстракційній системі реакція відбувається згідно схеми:



і характеризується константою екстракції  $\overline{K}_{\text{ек}} = (6.9 \pm 0.3) \cdot 10^6 \text{ дм}^3/\text{моль}$  (n=10, p=0.95). У присутності неіоногенної ПАР ОП-10 з концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелотворення, взаємодія між Tl(III) та ДЦГ18К6 відбувається за такою ж схемою.

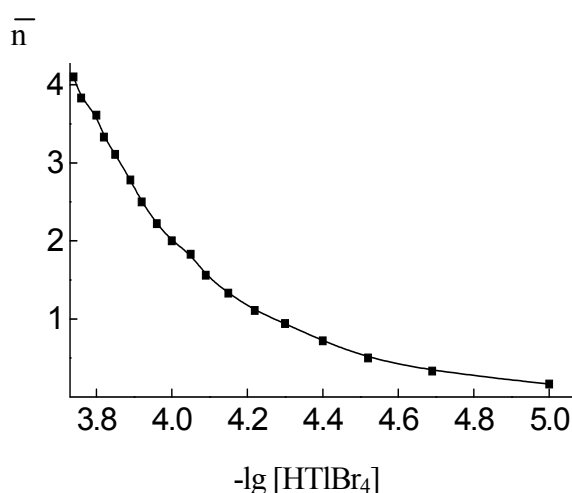
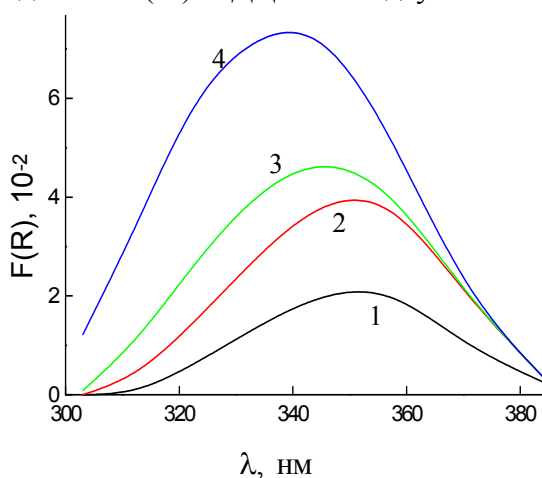
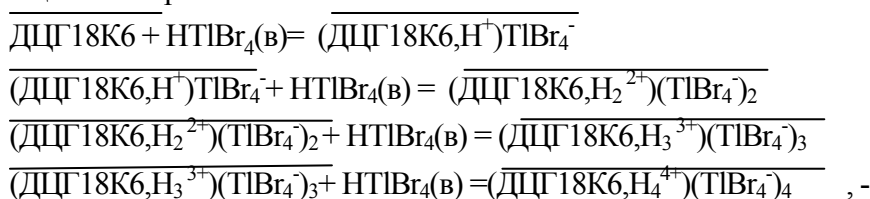


Рис.9. Спектри дифузного відбиття ДЦГ18К6-СГ, обробленого розчинами  $\text{HTlBr}_4$  з концентрацією,  $10^{-4}$  моль/л: 0.4 (1), 0.8 (2), 1.6 (3), 2.4 (4).

Рис.10. Крива утворення в системі “імобілізований ДЦГ18К6 - водний розчин броміду Tl(III)”.  $a_{\text{ДЦГ18К6}} = 9.0 \cdot 10^{-6}$  моль/г

Сорбцію Tl(III) на ДЦГ18К6-СГ досліджували методом СДВ. З рис.9 видно, що збільшення вмісту Tl(III) на поверхні ДЦГ18К6-СГ супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму ( $\Delta\lambda = 20$  нм) у спектрі відбиття, що може свідчити про наявність ступінчастого комплексоутворення на поверхні. Враховуючи вірогідні реакції на поверхні:



функцію утворення  $\overline{n}$  розраховували, як відношення суми поверхневих концентрацій усіх комплексних форм ( $a_k$ , моль/г) до загальної концентрації краун-ефіру на поверхні ( $a_{\text{ДЦГ18К6}}$ , моль/г) за формулою:

$$\overline{n} = \frac{a_k}{a_{\text{ДЦГ18К6}}} = \frac{\sum_{i=1}^4 i \cdot \beta_i \cdot [\text{HTlBr}_4]^i}{1 + \sum_{i=1}^4 i \cdot \beta_i \cdot [\text{HTlBr}_4]^i},$$

де  $\beta_i$  - умовні константи стійкості утворених комплексів. Крива утворення в системі “імобілізований ДЦГ18К6 – розчин  $\text{HTlBr}_4$ ” (рис.10) свідчить про можливість існування на поверхні близьких за стійкістю

комплексів від 1:1 до 1:4. Функціональну залежність між величиною аналітичного сигналу у СДВ при  $\lambda=340$  нм та концентрацією Тl(III) в розчині покладено в основу сорбційно-спектроскопічної методики визначення Тl(III).

У шостому розділі наведено метрологічні характеристики розроблених гібридних та комбінованих методик визначення Zr(IV), Sn(IV), Tl(III) та F<sup>-</sup>, а також результати їх апробації на реальних об'єктах природного та техногенного походження. З табл.3 видно, що в оптимальних умовах реакції протягом 10-20 хв досягаються коефіцієнти концентрування від 250 до 1000 см<sup>3</sup>/г, що доводить перспективність використання ТР в аналізі. Результати перевірки метрологічних характеристик методик на стандартних розчинах (табл. 4) свідчать про задовільну правильність та повторюваність результатів.

Досліджено вплив сторонніх іонів на ступінь вилучення досліджуваних елементів та величину аналітичного сигналу, а також методи його усунення. Визначенню F<sup>-</sup> з Aliz-СГ заважають аніони органічних оксо-кислот. Вплив 10-кратних надлишків SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> усували додаванням Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Визначенню Sn(IV) з кверцетин-СГ не заважають іони Fe(III) у присутності аскорбінової кислоти.

В табл.5 наведено порівняння основних метрологічних характеристик розроблених методик з кращими, відомими з літератури. У порівнянні зі стандартною СФМ, розроблена СДВ методика визначення F<sup>-</sup> є дещо менш чутливою, однак суттєво вибірковішою щодо іонів важких металів (ВМ), зокрема Al(III) та Fe(III). Слід відзначити також, що МВ флуориду в 5 разів менше, ніж у відомій роданідній сорбційній методиці, при цьому значно скорочується також тривалість аналізу. У порівнянні з відомою ВТ, розроблена нами методика на два порядки чутливіша, а також експресніша. Крім того, використання Aliz-СГ дозволяє провести подальше кількісне СДВ визначення в умовах стаціонарної лабораторії.

Таблиця 3.

Метрологічні характеристики розроблених сорбційно-спектроскопічних (СДВ), екстракційно-спектрофотометричної (ЕСФ) та фотометричної (СФ) методик

Елемент	Метод	Реагент	рН	$\lambda$ , нм	t, хв	D, см <sup>3</sup> /г	Параметри ГГ при С в мкг/см <sup>3</sup>			МВ, мкг/см <sup>3</sup>
							а	В	г	
Zr(IV)	СДВ	морин-СГ	1.0	440	10	500	3.50 ± 0.05	(1 ± 1)10 <sup>-1</sup>	0.998	0.02
Sn(IV)	СДВ	кверцетин-СГ	2.0	420	10	500	2.66 ± 0.01	(-3 ± 5)10 <sup>2</sup>	0.998	0.06
F <sup>-</sup>	СДВ	Aliz-СГ	3.0	555	15	1000	0.33 ± 0.02	(-1 ± 2)10 <sup>2</sup>	0.990	0.2
Tl(III)	СДВ	ДЦГ18К6-СГ	2.0	340	20	250	0.015 ± 0.001	(3 ± 1)10 <sup>3</sup>	0.991	0.4
Tl(III)	ЕСФ	ДЦГ18К6, СНСl <sub>3</sub>	2.0	275	2	100*	1.20 ± 0.01	(2 ± 1)10 <sup>4</sup>	0.999	0.01
Tl(III)	СФ	ДЦГ18К6, ОП-10	2.0	275	2	-	0.05 ± 0.01	(-2 ± 2)10 <sup>-2</sup>	0.997	0.2

\*D, коефіцієнт розподілу для R=80%, V<sub>в</sub>/V<sub>о</sub>=25

Висока вибірковість взаємодії морин-СГ з Zr(IV) дозволяє застосувати його для аналізу сплавів на основі Алюмінію без відділення від основи. Дані табл. 5 свідчать, що при цьому підвищується також чутливість та екологічна безпечність визначення. У порівнянні з сорбційно-флуоресцентною (СФл) на основі іммобілізованого морину, розроблена СДВ методика є у 50 разів чутливішою. Використання морин-СГ у порівнянні з морином у розчині, дозволило в 25 разів знизити МВ та значно підвищити вибірковість, зокрема по відношенню до іонів перехідних елементів (Fe(III), Ni(II), Co(II)) та Al(III). У

порівнянні зі стандартною СФМ, запропонована методики в 5 разів чутливіша та більш вибіркова щодо іонів Fe(III) та Al(III). Крім того, розроблена методика є експресною та простою у використанні.

Таблиця 4.

Результати сорбційно-спектроскопічного визначення Zr(IV), Sn(IV) та Tl(III) та флуориду в стандартних розчинах з використанням розроблених методик (n=5, P=0.95)

Визначуваний елемент	Реагент	Концентрація, мкг/см <sup>3</sup>		
		Введено	Знайдено	S <sub>r</sub>
Zr(IV)	морин-СГ	90	92±5	0.05
		210	210±10	0.05
		510	510±20	0.04
Sn(IV)	Кверцетин-СГ	100	98±5	0.05
		400	401±20	0.04
		1000	1000±30	0.03
Tl(III)	ДЦГ18К6-СГ	1000	1002±30	0.03
		2000	2001±40	0.02
		3000	3000±90	0.03
F <sup>-</sup>	Aliz-СГ	200	200±60	0.04
		400	400±10	0.03
		1610	1610±30	0.02

Висока вибірковість взаємодії кверцетин-СГ зі Sn(IV) дозволяє використати його для аналізу сплавів, зокрема на основі цинку. Методика з використанням кверцетин-СГ вигідно відрізняється від кращих відомих за чутливістю та вибірковістю і дозволяє уникнути операцій концентрування та відділення Sn від осадженням з колектором чи екстракцією. У порівнянні зі стандартною ЕСФ та СФ методиками кількість операцій зменшилась у 2 і 3 рази, а тривалість аналізу - у 3 та 10 разів відповідно. Атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією (ЕТААС) є одним з кращих сучасних методів визначення Sn в сплавах. Запропонований метод при співвимірній чутливості характеризується відсутністю впливу хлоридів та матриці на величину аналітичного сигналу, а отже, кращою відтворюваністю результатів, дозволяє із задовільною точністю визначати  $\geq 1 \cdot 10^{-3} \%$  Sn в цинку високої чистоти без відділення від основи. Крім того, методика є простою у виконанні, не потребує наявності дорогого обладнання та висококваліфікованого персоналу, що свідчить про її рентабельність.

ДЦГ18К6-СГ1 виявився придатним для сорбційно-спектроскопічного визначення Талію у технологічних розчинах з високим вмістом іонів важких (ВМ), лужних (ЛМ) та лужноземельних металів (ЛЗМ). Пробопідготовка включає операцію окиснення Tl(I) до Tl(III) бромід-броматною сумішшю. За чутливістю запропонована методика поступається лише сорбційно-атомно-абсорбційній (СААС) з використанням ППУ, яка передбачає концентрування з 2 дм<sup>3</sup> розчину на наважку ППУ масою 0.2 г. У порівнянні з методикою на основі молібдофосфат-ППУ, запропонована нами є більш вибірковою щодо іонів Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> та Pb(II), що дуже важливо при аналізі саме стічних вод. Крім того, вона є значно експреснішою та менш трудомісткою.

Результати аналізу модельних розчинів та реальних об'єктів з використанням розроблених ТР (табл.6) свідчать про задовільну правильність та відтворюваність результатів та перспективність використання розроблених методик для аналізу зразків такого типу.

Таблиця 5

Порівняльна характеристика розроблених сорбційно-спектроскопічних методик з кращими з літератури

Елемент	Метод детект.	Індикаторна система (модифікатор)/ носій	pH <sub>опт</sub>	МВ, мг/дм <sup>3</sup>	Не заважають визначенню іони (кратні кількості)	Час визн., год
Zr	СФМ	Фенілфлуорон (желатина)	0.5 М НСІ	0.3	F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Ti, Sn, Sb, Ta, Nb; Fe(50); Cr, Co, Ni, Cu (200)	1
	СФМ	Арсеназо-І (желатина) <sup>a</sup>	1.6-1.8	0.1	U,Th, F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; Fe, Cr, Cu, Nb, PЗЭ (≥10); Be, Ni, Ti, Sn (≥20)	0.7
	СФМ	Морин	0.7 М НСІ	0.5	Fe(II, III), Cr, Ni, Co, Al (≥1)	1.5
	СФл	Морин -Sefadex G 25	5.0 М НСІ	1.0	Be, Al, Ga, In, Th, Ge, Nb, Ta, Bi(≥500); Sn(≥1); Hf, Cr <sup>6+</sup> (≥25)	0.5
	СДВ	Морин –СГ	0.8-1.2	0.02	Co, Ni, Cu, Fe(III), Th, Sn, Zn(≥10 <sup>2</sup> ); Al, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (≥10 <sup>3</sup> )	0.5
Sn	СФМ*	Фенілфлуорон (желатина) <sup>b</sup>	1.0	0.2	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Ti, Sb, As, Cr, Fe	360
	СФМ	Пірокатехіновий фіолетовий (ПАР)	-	0.04	Al, Cd, Co, Mg, Ca, Mn, Ni, Pb(1250); Cu(50); Cl <sup>-</sup> (10); Fe(2.5); Bi, Sb, Ti, Mo	-
	ЕСФМ	Кверцетин <sup>c</sup>	0.2 М НСІ	0.2	Sb(1)	2
	СФл	Морин-Sefadex G-25	1.0 М НСІ	0.5	Cr(VI), Hf(1); Be, Al, Ga, In, Tl, Sc, PЗЭ, V, Th, Ti, Ge, V, Nb, Ta, Te, Bi, Mo, W, Fe, Cu, Cr(III) (≥500)	0.5
	ЕТААС	-		0.07	матриця, Cl <sup>-</sup> (10)	-
	СДВ	Кверцетин –СГ	1.8-2.2	0.06	Zr(1), Zn, Cd, Pb(10 <sup>5</sup> ), Cu(10), Fe (20, в прис. аскорб. к-ти)	0.5
Tl	СААС	СГ/ ППУ	1.0	0.25	Ga(1), Cu, Co, Ni, Cd, Zn, Hg, In, La, ЛМ та ЛЗМ (≥1000)	1.3
	СААС	Молибдофосфат-ППУ	1.0-3.0	7.5	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> (≥300)	0.9
	ФЛ	СГ/ППУ+ проявка Родамін С	1.0	2.0	Cu, Co, Ni, Cd, Zn, Hg, In, La(≥1000); Ga(≥1)	1.5
	СДВ	ДЦГ18К6-СГ	2.5-3.0	20, 2.5**	K <sup>+</sup> (≥10 <sup>5</sup> ), Zn, Cd(≥200), Cu(≥10), Pb(≥100)	0.7
F <sup>-</sup>	СФМ	Алізаринкомплексон +Ln(III) <sup>d</sup>	4.3-4.7	0.05	Al(0.3), Fe(III)(10), Ca, BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.1
	СДВ	SCN <sup>-</sup> + Fe (III) / ППУ	2.8-3.0	1.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (10 <sup>4</sup> ), C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (80), ЕДТА, цитрат-іони (16)	1.1
	СДВ	Zr (IV) + Aliz-СГ	2.8-3.2	0.2	ЛМ, ЛЗМ; ВМ, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>5</sup> ); Cl <sup>-</sup> (10 <sup>5</sup> ), PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (1), BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10 <sup>2</sup> ), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (10), тартрат, ацетат, цитрат (0.1)	0.5
	ВТ	Алізарин С + Zr (IV) /целюлоза	1.0-3.0	20	ЛМ, ЛЗМ, ВМ (500); Al, Fe (20); PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10 <sup>2</sup> ); NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>3</sup> ), C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , тартрати (10)	0.5
	ВТ	Zr(IV) + Aliz-СГ	2.8-3.2	0.2	ЛМ, ЛЗМ; ВМ, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>5</sup> ); Cl <sup>-</sup> (10 <sup>5</sup> ), PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (1), BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10 <sup>2</sup> ), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (10), тартрат, ацетат, цитрат (0.1)	0.5

\* після відокремлення з MnO<sub>2</sub>, \*\* після концентрування випаровуванням, <sup>a</sup> - ГОСТ 19251.5, <sup>b</sup> - ГОСТ 11739.23, <sup>c</sup> - ГОСТ 6689-22, <sup>d</sup> - ГОСТ 4386

**Сьомий розділ** присвячений обговоренню основних результатів дослідження та формулюванню на цій основі деяких закономірностей взаємодії О-вмісних реагентів з поверхнею високодисперсних КЗ та іммобілізованих таким чином реагентів з ПВЕ. З огляду на наявність активних груп, здатних до специфічної взаємодії з функціональними групами молекул О-реагентів, а також високі кінетичні характеристики, стійкість в кислому середовищі та відсутність власного забарвлення, КЗ є перспективною матрицею для отримання ТР на основі адсорбційно закріплених О-вмісних модифікаторів. Кращими хіміко-аналітичними властивостями характеризуються О-реагенти, які крім розвинутої π-системи, мають некомпланарну будову та функціонально-аналітичні угруповання, задіяні у внутрішньомолекулярному водневому зв'язку.

Таблиця 6

Результати сорбційно-спектроскопічного визначення Zr, Sn та Tl та флуориду в модельних розчинах (I- III), сплавах на основі алюмінію (IV, V), цинку високої чистоти (VI, VII) та питній воді "Ордана" (VIII) з використанням розроблених методик (n=5, P=0.95)

Визначуваний елемент	ТР	Об'єкт аналізу	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	
			Введено	Знайдено
Zr(IV)	морин-СГ	I	0.08	0.078±0.004
		I	0.2	0.19±0.05
		I	0.41	0.41±0.01
		IV	1.0*	0.99±0.02
		V	2.5*	2.48±0.07
Sn(IV)	кверцетин-СГ	II	0.24	0.27±0.05
		II	0.47	0.49±0.05
		II	0.59	0.61±0.05
		VI	1.1·10 <sup>-3</sup> *	(1.1±0.2)10 <sup>-3</sup>
		VII	1.1·10 <sup>-3</sup> *	(1.0±0.3)10 <sup>-3</sup>
Tl(III)	ДЦГ18К6-СГ	III	3.2	3.0 ± 0.3
		III	6.3	6.2 ± 0.3
		III	11.5	11.4 ± 0.5
		III	17.3	17±1
F <sup>-</sup>	Aliz-СГ	VIII	0.6	0.60±0.03

Склад зразків

Зразок	Вміст елементів, моль/дм <sup>3</sup>									
	Al	As	Cd	Cu	K	Fe	Sn	Pb	Zn	Zr
I	2.2·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	1.4·10 <sup>-5</sup>	-	-	-
II	-	-	3.8·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-6</sup>	-	3.0·10 <sup>-5</sup>	-	4.8·10 <sup>-5</sup>	0.8	-
III	-	-	3.4·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>-5</sup>	7.8·10 <sup>-4</sup>	-	-	4.1·10 <sup>-4</sup>	1.3·10 <sup>-4</sup>	-
IV*	94	-	-	-	-	2.5	2.5	-	-	1.0
V*	92.5	-	-	-	-	2.5	2.5	-	-	2.5
VI*	-	-	0.02	1·10 <sup>-3</sup>	-	0.002	0.001	0.03	99.995	-
VII*	-	5·10 <sup>-4</sup>	0.01	2·10 <sup>-3</sup>	-	0.01	0.001	0.02	99.95	-

\* Вміст в %

Адсорбційно модифіковані краун-ефірами КЗ в кислому середовищі набувають властивостей аніонообмінників і можуть бути використані для вилучення і визначення сполук аніонного типу, зокрема ацидокомплексів металів.

## ВИСНОВКИ

1. Дослідження сорбції реагентів класу антрахінонів (алізарину (Aliz) та хіналізарину) та флавоноїдів (морину та кверцетину) високодисперсними кремнеземами (КЗ) різної пористості та полярності залежно від типу активних адсорбційних центрів поверхні, природи розчинника та концентрації реагенту показало, що кращі хіміко-аналітичні властивості мають твердофазні реагенти на основі мезопористих КЗ L 40/100 (Chemapol) та Silica gel 60 (Merck).
2. Методами гетерофазного титрування та СДВ з наступною обробкою результатів методом М.П.Комаря досліджено зміну протолітичних властивостей реагенту при його іммобілізації на поверхні КЗ. На прикладі Aliz показано, що поверхня діє аналогічно заміснику акцепторного типу в молекулі реагенту, викликаючи зниження величини  $pK_a$  реагенту.
3. Іммобілізований Aliz взаємодіє з Zr(IV) і Hf(IV), утворюючи на поверхні комплекси різної стехіометрії. Сорбція Zr(IV) і Hf(IV) описується ізотермою S-типу, що спричиняє невисоку чутливість визначення та вузькість діапазону лінійності ГГ. Ці фактори обмежують застосування іммобілізованого Aliz для визначення цих елементів. Дослідження впливу флуорид-іонів на взаємодію в системі “розчин Zr(IV) – іммобілізований Aliz” показало високу ефективність реагенту такого типу для непрямого визначення флуоридів.
4. Адсорбційно закріплений морин при рН 0.5–1.5 вибірково взаємодіє з Zr(IV) з утворенням на поверхні комплексів із співвідношенням компонентів Zr(IV):морин 1:1 та 1:2.
5. Твердофазний кверцетин вибірково взаємодіє з Sn(IV), кількісно вилучаючи його з хлоридного водного розчину при  $pH \geq 1.8$  з утворенням на поверхні комплексу найпростішого складу. Ліпші хіміко-аналітичні властивості іммобілізованого кверцетину в порівнянні з морином обумовлені особливостями будови молекули модифікатора, а саме некомпланарною будовою та наявністю внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Завдяки цьому ортодіфенольне угруповання не бере участі в іммобілізації кверцетину і залишається доступним для Sn(IV). Встановлено оптимальні умови сорбційно-спектроскопічного визначення Zr(IV) та Sn(IV) іммобілізованими морином та кверцетином відповідно.
6. Збільшення конформаційної жорсткості, деформація порожнини макроциклу та поява стеричних ускладнень при іммобілізації на КЗ ізомеру А дициклогексил-18-краун-6 призводить до зміни його комплексоутворюючих властивостей. Внаслідок іммобілізації макроциклічний ліганд втрачає здатність взаємодіяти з іонами металів за механізмом “хазяїн-гість” і в кислому середовищі набуває властивостей аніонообмінника. Іммобілізований ДЦГ18К6 кількісно та вибірково по відношенню до іонів  $K^+$  та Pb(II) вилучає Tl(III) з бромідних розчинів. Спектроскопічними та сорбційними методами доведено ступінчасте комплексоутворення в системі “розчин бромиду Tl(III) – іммобілізований краун-ефір”. Встановлені оптимальні умови сорбційно-спектроскопічного визначення Tl(III) іммобілізованим краун-ефіром.
7. Розроблені сорбційно-спектроскопічні методики визначення Zr(IV) в сплавах на основі алюмінію ( $MV=0.02$  мкг/см<sup>3</sup>), Sn(IV) - в чистому цинку та цинкових сплавах ( $MV=1.4 \cdot 10^{-4}$  %), Tl(III) - в стічних водах металургійних виробництв ( $MV=0.05$  мг/дм<sup>3</sup>), а також екстракційно-спектрофотометрична та спектрофотометрична методики визначення Tl(III) в забруднених природних водах з ДЦГ18К6 ( $MV=0.01$  мкг/см<sup>3</sup>=1/200 підпорогової концентрації санітарного режиму водоймищ (ППКс.р.в.) та 0.2



мкг/см<sup>3</sup>=1/10 ППКс.р.в. відповідно). Методики мають задовільні метрологічні характеристики, експресні та екологічно безпечні, прості у виконанні, не потребують висококваліфікованого персоналу, малостадійні. У порівнянні з кращими аналогами, відомими з літератури, більш вибіркові та на порядок більш чутливі.

Основні результати роботи викладено у статтях та тезах доповідей:

1. Запорожець О.А., **Иванько Л.С.**, Сухан В.В. Экстракция тетрабромида Тl (III) дициклогексил-18-краун-6 // Химия и технол. воды.-1998.-Т.20, №6.- С. 598-602.
2. Запорожець О.А., **Иванько Л.С.**, Сухан В.В. Взаимодействие бромида таллия (III) с иммобилизованным на кремнеземе дициклогексил-18-краун-6 // Журн. аналит. хим. - 2000. - Т. 55, №2. - С. 148 - 152.
3. Запорожець О.А., **Иванько Л.С.**, Марченко И.В., Сухан В.В. Определение циркония иммобилизованным на силикагеле морином // Журн. аналит. хим. - 2000. - Т. 55, №6. - С. 602 - 606.
4. Zaporozhets O.A., **Ivanko L.S.**, Lipkovska N.A., Sukhan V.V., Pogorely V.K. The Adsorption of 1,2-Dihydroxyanthraquinone on Silica Surface // Functional materials. - 2000. - V. 7, № 4. - С. 589 - 593.
5. Запорожець О.А., **Иванько Л.С.**, Левченко Т.І., Сухан В.В. Вплив властивостей матриці на хіміко-аналітичні характеристики твердофазного аналітичного реагенту // Вісн. київського ун-ту, Вип. 37, 2001. - С. 30 - 33.
6. O.A.Zaporozhets , L.S.Ivanko, I.V.Marchenko, E.V.Orlichenko and V.V.Sukhan. Quercetin Immobilized on Silica Gel as a Solid Phase Reagent for Tin(IV) Determination by Using of Sorption-spectroscopic Method. Talanta, 2001. – V. 55. – P. 313 - 319.
7. Zaporozhets O.A., **Ivanko L.S.**, Sukhan V.V. Tallium (III) Extraction and Sorption Preconcentration with 18-Crown-6 and Dicyclohexyl-18-crown-6 // International Congress on Analytical Chemistry. June 15-21 1997. – V.1.- Moskow (Russia). - 1997. - С . 42.
8. **Иванько Л.С.**, Запорожець О.А., Сухан В.В. Іммобілізовані кисневмісні органічні реагенти для визначення Zr(IV) та Th(IV) // Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, присвячена 90-річчю від дня народження члена-кореспондента НАН України В.А.Назаренка, 15-17 вересня 1998 р., Ужгород, 1998. – С. 36.
9. Запорожець О.А., Петрунєк Н.И., **Иванько Л.С.**, Долгонос Г.А., Сухан В.В. Иммобилизованные серасодержащие азосоединения и краун-эферы – эффективные реагенты для экспресс контроля токсичности природных и сточных вод // III Всероссийская конференция “Экоаналитика – 98” с международным участием. – Краснодар. - 1998. - С. 251 - 252.
10. Zaporozhets O.A., **Ivanko L.S.**, Sukhan V.V. The high selective tallium(III) determination in water with Dicyclohexyl-18-crown-6 // 9th Annual Meeting of SETAG-Europe. - 25 - 29 May 1999, Leipzig (Germany). - 1999. - С. 147 - 148.
11. **Иванько Л.С.**, Марченко І.В., Запорожець О.А., Сухан В.В. Нові сенсорні системи на основі О-вмісних органічних реагентів для концентрування та визначення іонів полівалентних елементів // Симпозіум “Новітні наукоємкі функціональні матеріали” в рамках І-ї Всеукраїнської конференції “Сучасні проблеми неорганічної хімії”. - Київ. - 1999. - С. 143.
12. Запорожець О.А., **Иванько Л.С.**, Кеда Т.С., Марченко І.В., Петрунєк Н.І., Сухан В.В. S-, N- та O-вмісні органічні реагенти, адсорбовані на кремнеземній матриці, - оптичні сенсорні системи для експрес контролю об’єктів довкілля // Міжнародна конференція “Чистота довкілля у нашому місті”. - Львів. - 1999. - С. 40 - 41.

13. 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 // The Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. Pittcon 2000.-March 12-17, 2000, New Orleans, LA. - 2000, P. 1640 P.
14. Запорожець О.А., **Іванько Л.С.**, Марченко І.В., Сухан В.В. Сорбційно-спектроскопічне та візуально-тестове визначення полівалентних елементів іммобілізованим морином та кверцетином // Всеукраїнська (з міжнародною участю) конференція з аналітичної хімії, присвячена 100-річчю від дня народження професора М.П.Комаря, 16-19 травня 2000, м. Харків, 2000 – С. 271.
15. **Іванько Л.С.**, Запорожець О.А., Сухан В.В. Сорбційно-спектроскопічне та візуально-тестове визначення Sn(IV) та F<sup>-</sup> з використанням нових твердофазних реагентів // Перша спільна наукова конференція з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та Університету Поля Сабатьє (Тулуза). Київ, 10-11 травня 2001 р., м. Київ, 2001. С. - 41.

Іванько Л.С. Іммобілізовані на кремнеземі антрахінони, флавоноїди та краун-ефір як твердофазні реагенти для визначення Sn(IV), Tl(III), Zr(IV) та флуориду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 - аналітична хімія. - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2001.

Дисертаційна робота присвячена розробці твердофазних реагентів на основі адсорбційно закріплених на кремнеземі О-вмісних модифікаторів: алізарину, хіналізарину, морину, кверцетину, гематоксиліну та цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6. Сорбційним та спектроскопічними методами встановлено природу взаємодії реагентів з поверхнею кремнезему. Показано, що іммобілізація О-реагентів призводить до підсилення їх кислотних властивостей. Досліджено природу взаємодії між твердофазними реагентами та полівалентними елементами в розчині та запропоновано схеми взаємодії. Іммобілізований алізарин виявився перспективним для визначення флуориду. В усіх випадках іммобілізація реагентів призводить до покращення їх хіміко-аналітичних властивостей, зокрема підвищення чутливості та покращення вибірковості. Встановлені оптимальні умови концентрування Zr(IV), Sn(IV) та Tl(III) на поверхні твердофазних морину, кверцетину та ДЦГ 18К6 відповідно. Досліджено вплив сторонніх іонів на ступінь вилучення досліджуваних елементів та величину аналітичного сигналу в спектрах відбиття, запропоновано способи його усунення. На основі твердофазних кверцетину та морину розроблені методики сорбційно-спектроскопічного визначення Sn у високочистому цинку та Zr - у сплавах на основі алюмінію без попереднього відділення від основи. Методики сорбційно-спектроскопічного та екстракційно-фотометричного визначення Tl у стічних водах характеризуються високою вибірковістю щодо K<sup>+</sup> та Pb(II). Іммобілізований алізарин застосовано для високочутливого візуально-тестового та сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду у питній воді. Методики прості у виконанні, експресні та економічні. Проведено апробацію методик на об'єктах природного та техногенного походження.

Ключові слова: модифіковані кремнеземи, антрахінони, флавоноїди, краун-ефіри, сорбція, Zr(IV), Sn(IV), Tl(III), флуорид.

Иванько Л.С. Имобилизованные на кремнеземе антрахиноны, флавоноиды и краун-эфиры как твердофазные реагенты для определения Sn(IV), Tl(III), Zr(IV) и фторида. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2001.

Сорбционным и спектроскопическими (ИК, УФ/Виз, спектроскопии диффузного отражения) методами проведено систематическое исследование химико-аналитических свойств твердофазных реагентов (ТР) на основе иммобилизованных на кремнеземе (КЗ) производных антрахинона (ализарина, хинализарина), флавоноидов (морина и кверцетина), а также краун-эфира ДЦГ18К6 в зависимости от типа адсорбционных центров, природы растворителя, строения молекулы реагента и способа ее закрепления. Показано, что в закреплении О-реагентов на поверхности КЗ участвуют их функциональные группы. Это способствует увеличению прочности закрепления, но в случае высокой полярности приводит к ухудшению контрастности реакции комплексообразования. Лучшими химико-аналитическими свойствами обладают ТР с полимолекулярными слоями модификатора на поверхности. Закрепление краун-эфира на поверхности КЗ является многоцентровым.

Разработаны методики получения ализарин-СГ, морин-СГ, кверцетин-СГ и ДЦГ18К6-СГ. Изучены их протолитические и комплексообразующие свойства. На примере ализарин-СГ показано, что иммобилизация реагента на поверхности приводит к усилению его кислотных свойств, что является положительным фактором, поскольку приводит к смещению рН комплексообразования в область большей кислотности. Иммобилизация способствует также улучшению других химико-аналитических свойств, в частности, приводит к повышению чувствительности и избирательности реагента. При  $\text{pH} \leq 2.0$  ализарин-СГ взаимодействует только с Zr(IV) и Hf(IV), однако использование ТР для определения этих элементов ограничено его недостаточной чувствительностью. Показана эффективность ализарин-СГ для непрямого сорбционно-спектроскопического, а также визуально-тестового определения F<sup>-</sup>.

Определены условия избирательного взаимодействия морин-СГ и кверцетин-СГ с Zr(IV) и Sn(IV) соответственно. Спектроскопическими методами установлен состав образующихся на поверхности комплексов. В первом случае на поверхности преобладают комплексы более высокой стехиометрии, во втором случае – 1:1. Предложены схемы взаимодействия на границе раздела фаз “ТР – раствор соли поливалентного элемента”. Избирательность взаимодействия кверцетин-СГ со Sn(IV) обусловлена способом закрепления модификатора на поверхности, при котором одна из нескольких имеющихся в молекуле группировок (ортодифенольная) вследствие некомпланарной структуры и наличия внутримолекулярных водородных связей не участвует в закреплении реагента. Показана эффективность использования ТР для сорбционно - спектроскопического определения Zr(IV) и Sn(IV).

Закрепление ДЦГ18К6 на поверхности КЗ вследствие деформации полости и стерических препятствий приводит к изменению его комплексообразующих свойств. Избирательное по отношению к ионам K<sup>+</sup> и Pb(II) взаимодействие ДЦГ18К6-СГ с Tl(III) в бромидных растворах обусловлено образованием на поверхности комплексов за счет внешнесферной координации. Показано, что в отличие от реакции в экстракционной системе и псевдогомогенной среде (в присутствии ОП-10), в результате которой образуется комплекс (ДЦГ18К6, H<sup>+</sup>)TlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>, на поверхности ТР наблюдается ступенчатое комплексообразование.

На основе полученных ТР разработаны чувствительные и избирательные гибридные методики сорбционно-спектроскопического и визуально-тестового определения фторида в питьевой воде (ПрО=0.2 мг/дм<sup>3</sup>); сорбционно-спектроскопического определения Zr(IV) в сплавах на основе Al (ПрО=0.02 мг/дм<sup>3</sup>) и Sn(IV) в высокочистом цинке (ПрО=0.06 мг/дм<sup>3</sup>); избирательного по отношению к ионам K<sup>+</sup> и Pb(II) сорбционно-спектроскопического (ПрО=20мг/дм<sup>3</sup>), спектрофотометрического (0.01мкг/см<sup>3</sup>=1/200 подпороговой концентрации санитарного режима водоемов (ППКс.р.в.)) и экстракционно-спектрофотометрического (ПрО=0.2 мкг/см<sup>3</sup>=1/10 ППКс.р.в.) определения Tl(III) в загрязненных природных и питьевых водах. Методики не требуют сложной пробоподготовки и отделения определяемого элемента от основы. При высокой чувствительности, избирательности и экспрессности, разработанные методики просты и удобны в работе, экологически безопасны.

Ключевые слова: модифицированные кремнеземы, антрахиноны, флавоноиды, краун-эфиры, сорбция, Zr(IV), Sn(IV), Tl(III), фторид .

Ivanko L.S. Antraquinone, flavonoids and crown-ethers, immobilised onto silica gel as analytical reagents for Sn(IV), Tl(III), Zr(IV) and fluoride determination. - The manuscript.

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

The presented work is devoted to the development of the solid-phase reagents on the base of silica gel modified with O-modifiers (Alizarin, Quinalizarin, Morin, Quercetin, Hematoxylin, and Dicyclohexyl-18-crown-6) *via* adsorption. The nature of the interaction between reagents and silica gel surface has been investigated using sorption-spectroscopic methods. The immobilisation of O-reagents on the surface was found to course the increasing of their acidic properties. The schemas of the interaction between the immobilised reagents and polyvalent elements in the solution have been proposed. The conditions of selective recovery of Zr(IV), Sn(IV) and Tl(III) using solid-phase Morin, Quercetin and DCH18C6 respectively were determined. Solid-phase Alizarin was found to be useful for determination of fluoride. In all cases the immobilisation of reagents on the surface courses the improving of their chemical-analytical characteristics, the increasing of sensitivity and selectivity in particularly. The influence of foreign ions onto the recovery of determined elements and onto the value of analytical signal in diffuse reflectance spectra were investigated. The methods of its elimination have been proposed. Solid-phase Quercetin and Morin were proposed for sorption-spectroscopic determination of Sn(IV) in pure zinc and Zr(IV) in aluminium without previous separation from the matrix. Methods of sorption-spectroscopic and extraction-photometric determination of Tl(III) in waste is high selective to K<sup>+</sup> and Pb(II). The Alizarin immobilized was applied to sensitive sorption-spectroscopic and visual-test determination of fluoride in drinking water. The methods proposed were applied to the analysis of natural and industrial objects. The procedures are simple, quick and cost-effective.

Key words: modified silica, antraquinone, flavonoids, crown-ethers, adsorption, Zr(IV), Sn(IV), Tl(III), fluorid

