

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ІЩЕНКО МИКОЛА ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК543.422: 546.48:541.183: 546.815

**КОМБІНОВАНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ РЬ(II),
Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА СИЛІКАГЕЛІ
СУЛЬФАРСАЗЕНОМ ТА БРОМБЕНЗТІАЗО**

02.00.02. – аналітична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2006

Дисертацією є рукопис
Робота виконана у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка

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

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Линник Петро Микитович,
Інститут гідробіології НАН України
завідувач відділу гідрохімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Демченко Віктор Якович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського
НАН України

Провідна установа: Науково-технологічний комплекс „Інститут
монокристалів” НАН України, м. Харків

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

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

Автореферат розісланий “___” _____ 2006 року

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради



Олексенко Л.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Небезпечними забруднювачами довкілля є важкі метали (ВМ). Одним з кращих методів визначення сумарного вмісту ВМ у природних об'єктах є атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією (ЕТААС). Проте пряме ЕТААС визначення ВМ в природних, особливо високомінералізованих, водах при їхньому вмісті на рівні та нижче ГДК ускладнюється внаслідок заважаючого впливу матриці, зокрема аніонної складової і розчинних органічних сполук.

Застосування сорбентів, модифікованих специфічними аналітичними реагентами, для попереднього сорбційного вилучення та концентрування ВМ є одним з перспективних напрямків підвищення чутливості та вибірковості аналізу. Такий підхід дає можливість безпосередньо на місці відбору проби отримати концентрат різних співіснуючих форм ВМ, придатний для подальшого транспортування та аналізу в умовах стаціонарної лабораторії. Застосування таких сорбентів дозволяє поєднувати операції концентрування і розділення визначуваних речовин з наступним детектуванням безпосередньо у фазі сорбенту методами спектроскопії дифузного відбиття, твердофазної спектрофотометрії, візуальними тест-методами або, після елюювання, електрохімічними чи спектроскопічними методами, зокрема, ЕТААС. Однією з основних перешкод широкого застосування сорбційно-атомно-абсорбційних (СААС) методів аналізу є невисокий коефіцієнт концентрування, обумовлений застосуванням для елюювання аналіту з поверхні сорбенту значних об'ємів органічних розчинників, концентрованих кислот, а у ряді випадків тривалістю процедури, пов'язаною з необхідністю повного руйнування (мінералізації) матриці. Кращі результати можуть бути отримані при використанні сорбентів, для яких характерні високий коефіцієнт концентрування та можливість легкого елюювання аналіту.

Раніше адсорбційним закріпленням на кремнеземах (КЗ) N,O-вмісних органічних реагентів було отримано ряд ефективних твердофазних реагентів для визначення важких металів. Відомості в літературі щодо застосування іммобілізованих на силікагелі сульфарсазену (СА) та бромбензтіазо (ББТ) для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) відсутні. Актуальність дослідження обумовлена необхідністю розробки твердофазних реагентів для ЕТААС, твердофазноспектрофотометричного та візуального тест-визначення зазначених металів, які б задовольняли наступним вимогам: простота модифікації та регенерації сорбентів, високі коефіцієнти концентрування та легкість елюювання аналіту, можливість отримання концентрату на місці відбору проби.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації виконувались на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до науково-дослідної тематики кафедри та держбюджетної теми № 01БФ037-09 (№ держреєстрації 0101U002179) "Індикаторні системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скрінінгового контролю якості фармпрепаратів та продуктів харчування" (2001-2005 рр.).

Мета і задачі дослідження: розробка твердофазних реагентів (ТР) на основі іммобілізованих на кремнеземі сульфарсазена і бромбензтіазо для сорбційно-ЕТААС (СЕТААС), сорбційно-спектрофотометричного (ССФ) та візуального тест-визначення (ВТ) важких металів у природних водах та харчових продуктах.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі:

дослідити сорбцію ББТ та СА високодисперсними КЗ, нефункціоналізованими та функціоналізованими четвертинними амонійними солями;

дослідити взаємодію іммобілізованих реагентів з іонами ВМ залежно від кислотності розчину, часу контакту фаз, концентрації металів, об'єму розчину, маси сорбенту, концентрації сторонніх іонів;

встановити оптимальні умови концентрування та елюювання металів з поверхні модифікованих сорбентів;

розробити методики СЕТААС, ССФ та ВТ визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) і провести апробацію методик на природних об'єктах.

Об'єкт дослідження: ТР на основі адсорбційно закріплених СА та ББТ для сорбційно-атомно-абсорбційного, сорбційно-твердофазноспектрофотометричного та візуального тест-визначення важких металів.

Предмет дослідження: адсорбція СА та ББТ на кремнеземах різних типів та взаємодія іммобілізованих у такий спосіб реагентів з Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II).

Методи дослідження: природу гетерогенної взаємодії реагентів з немодифікованими та важких металів з модифікованими кремнеземами досліджували з використанням сорбційних та спектроскопічних методів, зокрема ААС (у полуменевому та електротермічному варіантах), УФ/Вид- та твердофазної спектрофотометрії. Комплексоутворення у розчині та на поверхні сорбентів досліджували спектрофотометричним (методи Бента-Френча і В.А. Назаренка), адсорбційними методами та методом математичного моделювання із застосуванням програми CLINP 2.1.

Наукова новизна одержаних результатів. Адсорбційним закріпленням сульфарсазена з водних розчинів на КЗ, функціоналізованих високомолекулярними четвертинними амонійними солями, отримано твердофазні реагенти, які кількісно вилучають плумбум(II) та кадмій(II) з водного розчину при рН 6-7. Низькі межі виявлення (МВ) Pb(II) та Cd(II) при ЕТААС детектуванні досягаються завдяки високому коефіцієнту концентрування та можливості кількісного їх елюювання з поверхні малим об'ємом розбавленої нітратної кислоти.

Вперше здійснено іммобілізацію ББТ на поверхню гідроксильованого силікагелю адсорбцією з хлороформно-гексанового розчину. Досліджено параметри сорбції ББТ залежно від типу кремнеземної матриці та розчинника. Показано, що кращими з точки зору типу кремнеземної матриці є ТР на основі мезопористих кремнеземів. Встановлено оптимальні умови сорбційного вилучення ВМ та визначені умовні константи стійкості комплексів ВМ з іммобілізованим ББТ. Отриманий ряд стійкості узгоджується з

відповідними рядами для інших іммобілізованих гетарілазореагентів, зокрема тіазолілазонафтолу (ТАН) та його похідних. Доведено перспективність застосування розроблених ТР для СЕТААС визначення Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) та ССФ і ВТ визначення Cd(II).

Практичне значення одержаних результатів. На основі іммобілізованого на КЗ сульфарсазену розроблено методики СЕТААС визначення Плюмбуму та Кадмію в природних водах та фізіологічних розчинах, що характеризуються МВ 0,4 та 0,08 мкг/л, відповідно. Не поступаючись за чутливістю кращим аналогам з літератури, методики є менш трудомісткими та більш експресними. Методика СЕТААС визначення Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) в природних водах із застосуванням твердофазного ББТ (МВ: 0,12; 0,7; 0,7; 0,025 мкг/л відповідно) вигідно відрізняється від кращих аналогів з літератури за чутливістю, простотою, експресністю і можливістю отримання концентрату елементів на місці відбору проби.

Методика ССФ визначення Cd(II) із застосуванням іммобілізованого СА переважає відомі за чутливістю (МВ = 1,3 мкг/л) і може бути застосована для його визначення у присутності ≤ 30 мкг/л Cu(II) та Zn(II), ≤ 10 мкг/л Pb(II) та ≤ 5 мкг/л Ni(II) і Co(II). Більш вибірковою на Cd(II) є іммобілізований ББТ. Розроблені на цій основі методики ССФ та ВТ визначення Cd(II) у природних водах та кухонній солі характеризуються низькою МВ 2 мкг/л, високою контрастністю ($\Delta\lambda=140$ нм), не вимагають залучення висококваліфікованого персоналу.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено до навчального процесу кафедри фармацевтичної хімії факультету післядипломної освіти Львівського державного медичного університету імені Данила Галицького.

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 спільно з науковим керівником. Співавтором студ. Мещеряковою В.В. проведено стандартизацію розчинів важких металів, співавтором студ. Сучовою К.О. проведено спектроскопічне дослідження взаємодії на межі розділу фаз кремнезем – розчин бромбензтіазо.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи оприлюднено на: Конференції “Дні науки НаУКМА” (Київ, 26–30 січня 2003 р.), Всеукраїнській науковій конференції молодих вчених гігієністів, токсикологів, хіміків-аналітиків “Сучасні проблеми гігієни, токсикології та аналітичної хімії” (Київ, 3–4 квітня 2003 р.), Четвертій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 21–22 травня 2003 р.), ІХ науковій конференції “Львівські хімічні читання–2003” (Львів, 21–23 травня 2003 р.), 3-му Західноукраїнському симпозиумі з адсорбції та хроматографії (Львів, 25–28 травня 2003 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “Спектроскопія у спеціальних застосуваннях” SSA–2003 (Київ, 18–21

червня 2003 р.), Міжнародному семінарі „Мікродомішки у воді” (Київ, 10-11 листопада 2003 р.), П'ятій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 20–21 травня 2003 р.), конференції “Дні науки НаУКМА” (Київ, 26–30 січня 2005 р.), Шостій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 17–18 травня 2005 р.), Міжнародній конференції „Аналітична хімія та хімічний аналіз” (Київ, 12-18 вересня 2005 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 наукових робіт, зокрема, 3 статті у фахових журналах та 11 тез доповідей на наукових конференціях, форумах, семінарах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 203 найменування та трьох додатків, містить 36 рисунків і 40 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок машинописного тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** (огляді літератури) здійснено ґрунтовний аналіз даних стосовно існуючих комбінованих спектроскопічних методів визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) у водах та деяких харчових продуктах. Систематизовано дані щодо методів попереднього концентрування при визначенні ВМ методом ЕТААС. Проведено критичний аналіз хіміко-аналітичних характеристик відомих з літератури ТР, що використовуються у комбінованих спектроскопічних методах аналізу природних вод та харчових продуктів. Показано, що перспективними з точки зору чутливості та вибіркової можуть бути ТР на основі іммобілізованих N,O-вмісних органічних реагентів. З'ясовано, що однією з основних проблем широкого застосування сорбційно-ААС методів аналізу є низькі коефіцієнти концентрування, обумовлені застосуванням для елюювання аналіту з поверхні сорбенту значних об'ємів розчинників, а у випадку сорбційно-ЕТААС методів це й суттєвий вплив концентрованих кислотних та органічних елюентів на відтворюваність аналізу. Іншим суттєвим обмеженням є трудомісткість та тривалість аналізу, пов'язані з необхідністю руйнування (мінералізації) матриці. Кращі результати можуть бути отримані при використанні сорбентів, які характеризуються не тільки високим коефіцієнтом концентрування, а й легкістю елюювання аналіту.

У **другому розділі** описано умови і основні етапи наукового пошуку та методики експериментальних досліджень та охарактеризовано використане обладнання. Наведено методики дослідження сорбції СА та ББТ кремнеземами, взаємодії ТР з іонами важких металів, ААС-визначення важких металів, а також температурні програми ЕТААС-визначень. Показано, що введення додаткової стадії охолодження кювети перед атомізацією дозволяє зменшити неселективне поглинання.

Обґрунтовано вибір модифікаторів, матриці та способу її модифікації, наведено методику функціоналізації кремнеземів четвертинними амонійними солями. Як модифікатори, з огляду на їхні вибірковість та чутливість, були обрані такі фотометричні реагенти на Pb(II) та Cd(II), як СА та ББТ. Як матриці досліджувалися високодисперсні нефункціоналізовані та функціоналізовані четвертинними амонійними солями кремнеземи (табл.1) з різними поруватістю, дисперсністю та питомою площею поверхні. Вибір кремнеземної матриці обумовлений її хімічною та механічною стійкістю, відсутністю набухання, задовільними кінетичними властивостями, відсутністю поглинання у видимій області спектру. Імобілізацію органічних реагентів на поверхні кремнеземів (статичний режим) здійснювали адсорбцією з розчинників різної природи.

Таблиця 1.

Основні характеристики використаних немодифікованих кремнеземів

Позначення	Кремнезем	Виробник	S, м ² /г	d _{ср} , нм	Розмір часток, мкм
С1	Силлард П	МНТК "Хімія поверхні", Калуш, Україна	300	непоруватий	0,005–0,015
С2	СГ-60	Merck, Німеччина	490	6	63–200
С3	Силохром С-60	Росія	60	60–90	60–160

Третій розділ присвячено розробці ТР на основі сульфарсазену, іммобілізованого на КЗ. Немодифікованим кремнеземом сульфарсазен не сорбується, тому його іммобілізацію здійснювали на КЗ, функціоналізованих високомолекулярними моно- та біс- четвертинними амонійними солями (ЧАС). Завдяки аніонообмінним властивостям такі сорбенти ефективно вилучають з водних розчинів барвники аніонного типу. З метою запобігання участі функціонально-аналітичних угруповань СА у закріпленні на поверхні сорбцію реагенту здійснювали з водного розчину при рН=3,0±0,1 за умов домінування моноаніону СА (рК₂ = 3,8). Через добрі кінетичні та седиментаційні властивості як матрицю для іммобілізації СА використовували С2, модифікований тетрадециламоній нітратом (С4) та метилпентадецилетилендіамоній дихлоридом (С5). Встановлено, що в обох випадках сорбційна рівновага встановлюється впродовж 5 хв. Ізотерми сорбції СА на С4 та С5 (рис.1, табл.2) відносяться до Н2 та Н3-типу відповідно, що свідчить про хімічну взаємодію на межі розділу фаз. Насичення на кривій у випадку С4 досягається при співвідношенні а_{ЧАС}:а_{СА} = 2:1, що свідчить про утворення на поверхні іонного асоціату (ЧАС⁺)₂СА²⁻.

В подальшій роботі було використано сорбенти модифіковані сульфарсазенном С4 і С5 (позначені відповідно С6 і С7) (табл.2) з ємністю за СА 1,0 - 22 мкмоль/г. Десорбція реагенту з поверхні в широких межах рН (2-9) не перевищує 3%, що свідчить про придатність зазначених твердофазних реагентів для аналітичної практики.

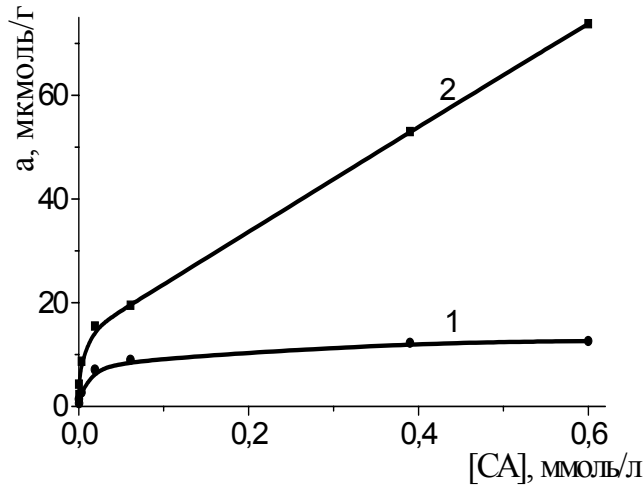


Рис. 1. Ізотерми сорбції СА на С4 (1) та С5 (2) рН=3,0±0,1, V/m =500 мл/г, а_{чАС}, ммоль/г: 0,025(1), 0,10(2), Т=293,0±0,5К

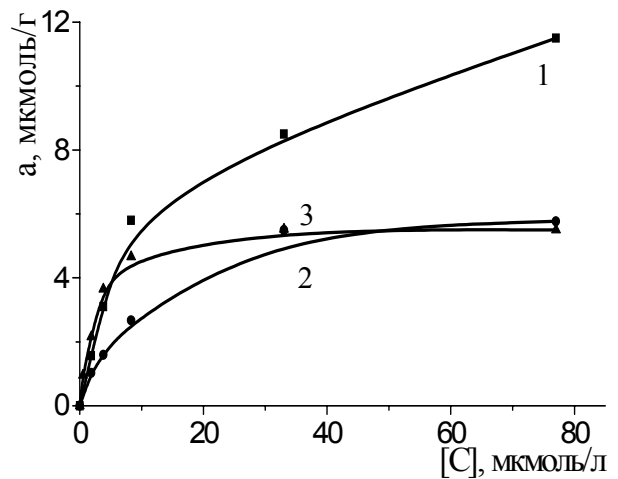


Рис. 2. Ізотерми сорбції Pb(II) на С6 (1), С7 (2) та Cd(II) на С6 (3) рН: 6,0±0,1 (1,2), 7,0±0,1 (3), V/m=500 мл/г, а_{СА} мкмоль/г: 5,8(1,3), 11,2(2), Т=293,0±0,5К

Досліджена сорбція іонів Pb(II) та Cd(II) сорбентами С6 та С7 залежно від рН розчину, часу контакту фаз і концентрації металів. Кількісне вилучення Плюмбуму і Кадмію досягається при рН 5,5-6,0 та 6,8-7,1 відповідно. Для запобігання гідролізу металів за цих умов застосовували ацетатний буферний розчин. Досить висока швидкість встановлення сорбційної рівноваги (10-15 хв), L-тип ізотерм сорбції (рис. 2, табл. 3) та високі значення констант сорбції свідчать про перспективність застосування зазначених сорбентів для вилучення та концентрування Pb(II) і Cd(II).

Таблиця 2.

Параметри сорбції реагентів немодифікованими та модифікованими ЧАС кремнеземами

Позначення	Матриця	Модифікатор	Розчинник (рН)	Тип ізотерми	а _{max} /а* (а _{хемосорб.}) мкмоль/г
С4	С2	тетрадециламоній нітрат	С ₆ Н ₁₄ :СНСl ₃	Н2	200/25 (100)
С5	С2	метилпентадецилетилендіамоній дихлорид	С ₆ Н ₁₄ : С ₆ Н ₅ СН ₃	Л2	100/100
С6	С4	СА	водний розчин (2,8-3,2)	Н2	11,1/1,0-5,8 (5,8)
С7	С5	СА	водний розчин (2,8-3,2)	Н3	22,3/11,3-22,3 (11,3)
С8	С1	ББТ	С ₆ Н ₁₄ :СНСl ₃	Н3	(0,5)
С9	С2	ББТ	С ₆ Н ₁₄ :СНСl ₃	Н3	(2,5)
С10	С3	ББТ	С ₆ Н ₁₄ :СНСl ₃	С2	5,2**

а*-ємність сорбенту за реагентом;

** - максимальна ємність сорбенту, що досягається експериментально.

Таблиця 3.

Параметри сорбції ВМ модифікованими сорбентами

Адсорбат	Сорбент	a^* , мкмоль/г	pH	Тип ізотерми	a_{\max} ($a_{\text{хемосорб.}}$), мкмоль/г	k , 10^4 л/моль
Pb(II)	C6	5,8	5,8 – 6,2	L2	6,4	9,3
Cd(II)	C6	5,8	6,8 – 7,2	L3	5,9	5,6
Pb(II)	C7	11,2	5,8 - 6,2	L2	13,2	7,4
Cd(II)	C9	1,0-2,5	9,0 – 9,3	L3	2,0	34,6
Cu(II)	C9	2,5	9,0 – 9,3	S3	2,2	-
Ni(II)	C9	2,5	9,0 – 9,3	H3	2,0 (0,6)	-
Co(II)	C9	2,5	9,0 – 9,3	H3	2,4 (0,25)	-

*ємність сорбенту за реагентом.

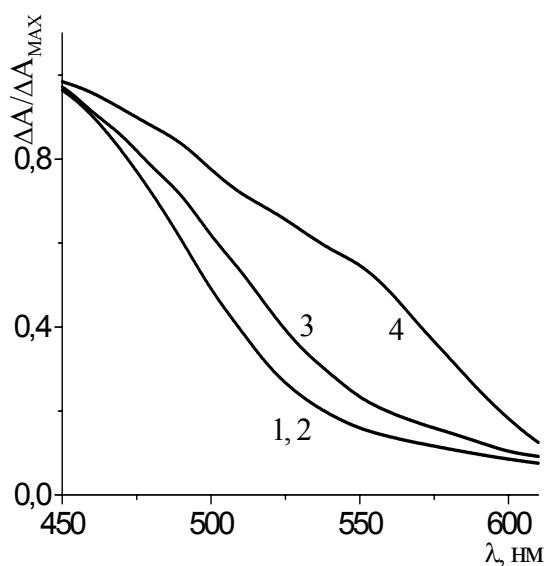


Рис.3. Нормовані спектри поглинання С6 та С7 до (1, 2) і після обробки 5 мкмоль/л розчином Pb(II)(3) і Cd(II)(4) при pH=6,0(1,2,3), 7,0(4), V/m=250 мл/г

Реакція Pb(II) з іммобілізованим СА характеризується невисокою контрастністю (рис.3, крива 3), що обмежує застосування С6 і С7 для його ССФ визначення. Гетерофазна реакція з Cd(II) є більш контрастною і, відповідно, більш чутливою (рис.3, крива 4). За оптимальних умов взаємодії світлопоглинання С6 і С7 змінюється пропорційно концентрації Cd(II) у розчині, що свідчить про придатність цих сорбентів для ССФ визначення Cd(II). Параметри градувального графіку наведено у табл.4. МВ становить 1,3 мкг/л при об'ємі проби 50 мл та масі сорбенту 0,10 г, лінійність градувального графіку зберігається у межах 2-80 мкг/л, $s_r \leq 0,09$.

Таблиця 4.

Метрологічні характеристики розроблених методик ССФ визначення Cd(II) з іммобілізованим СА(С6) і ББТ(С9)

Сорбент	λ_{\max} , нм	Параметри градувального графіку	МВ, мкг/л (максимальний об'єм проби, мл)
		$\Delta A = a \cdot C$ (мкг/л) (V=50 мл) а	
С6	540	0,023 ± 0,002	1,3 (50)
С9	620	0,0061 ± 0,0001	2,0 (200)

Макрокомпоненти (Na^+ , K^+ , Ca(II) , Mg(II) , Fe(III) , Al(III) , Mn(II) , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^-) на рівні їх середнього вмісту у поверхневих водах не заважають визначенню Кадмію. Проте спостерігається значний вплив на аналітичний сигнал з боку мікрокомпонентів природних вод. Отже, С6 і С7 доцільно використовувати для ССФ-

визначення Cd(II) на рівні ГДК в очищених питних водах в присутності ≤ 30 мкг/л Cu(II) та Zn(II), ≤ 10 мкг/л Pb(II) та ≤ 5 мкг/л Ni(II) та Co(II).

Для аналізу природних вод більш перспективною з огляду на вищу вибірковість вбачається методика сорбційно-атомно-абсорбційного визначення Pb(II) та Cd(II). З метою перевірки придатності С6 і С7 для СЕТААС визначення зазначених металів було досліджено їх десорбцію з поверхні сорбенту. При виборі елюенту враховували два основні фактори: повноту елюювання та матричний вплив елюенту при ААС визначенні аналіту. З огляду на те, що комплекси металів з СА руйнуються при $\text{pH} < 5$, як елюенти насамперед було досліджено кислоти. Встановлено, що кількісна десорбція Pb(II) з фази концентрату за статичних умов досягається при обробці $\leq 0,50$ г сорбенту двома порціями по 5 мл розчинів 0,01М HCl або 0,001М HNO₃, а Cd(II) – однією порцією 5 мл 0,001 HNO₃ впродовж 5 хв. З огляду на негативний вплив хлориду на аналітичний сигнал при ЕТААС-визначенні Pb(II) та Cd(II), як елюент було обрано HNO₃. Температурні програми ЕТААС-визначення металів наведено у табл. 5. Основні хіміко-аналітичні характеристики СЕТААС-методики визначення Cd(II) та Pb(II) з іммобілізованим СА наведено у табл. 6, s_r при визначенні 10,4 мкг/л Pb(II) і 2,2 мкг Cd(II) не перевищує 0,05.

Таблиця 5. Температурні програми приладу «Сатурн - 3» при визначенні елементів

№	Крок програми	t, °C	Час, с
1	Сушка1	95	20
2	Сушка2*	110	5
3	Озолення	t ₁	10
4	Охолодження кювети	100	5
5	Атомізація	t ₂	5
6	Очистка кювети	2700	3

t₁:Pb–400,Cu–400,Cd–350, Ni–800,Co–900 °C
t₂:Pb–1700,Cu–2200,Cd–1500,Ni–2650,Co–2700 °C

Na⁺, K⁺, Ca(II), Mg(II), NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻ при концентрації на рівні їх середнього вмісту в поверхневих водах суші та Zn(II), Ni(II), Co(II) при їх вмісті на рівні ГДК не заважають визначенню Pb(II) та Cd(II). Заважаючий вплив Fe(III) та Cu(II) (≥ 10 мкг/л) усували введенням 0,01 моль/л розчинів NaF та тіосечовини відповідно. Визначенню Cd(II) заважають іони Cl⁻ при їх вмісті ≥ 50 мг/л.

Таблиця 6.

Метрологічні характеристики СЕТААС визначення важких металів

Сорбент	Елемент	Максимальний об'єм розчину, мл (маса наважки, г)	Коеф. концентрування*	V/m, мл/г	МВ, мкг/л	Не заважають визначенню (кратна кількість)
С6	Cd(II)	100 (0,2)	25	500	0,08	Макро-компоненти води (10000), Al(III), Ag(I), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III) (1000), PO ₄ ³⁻ (100), Cu(II) (10).
С7	Pb(II)	250 (0,5)	25	500	0,4	
С9	Cd(II)	400 (0,2)	80	2000	0,025	Макро-компоненти води (10000), Al(III), Zn(II), Mn(II), Fe (III) (1000), Fe (II) (10).
	Cu(II)	200 (0,2)	40	1000	0,12	
	Co(II)	200 (0,2)	40	1000	0,7	
	Ni(II)	200 (0,2)	40	1000	0,7	

* Відношення максимального об'єму розчину до об'єму елюенту.

Отже, високі коефіцієнти концентрування Pb(II) і Cd(II) та можливість кількісного їх елюювання з поверхні модифікованих сорбентів малим об'ємом розбавленої нітратної кислоти робить С6 і С7 перспективними для СЕТААС визначення Pb(II) і Cd(II) у воді на рівні 0,4 та 0,08 мкг/л відповідно.

Четвертий розділ присвячено розробці ТР на основі іммобілізованого на кремнеземі ББТ та дослідженню його хіміко-аналітичних характеристик. ББТ нерозчинний у воді, тому його іммобілізацію здійснювали сорбцією з розчинників різного типу та їх сумішей. Встановлено, що максимальний ефект досягається у випадку застосування суміші хлороформ:гексан=1:10. Сорбційна рівновага встановлюється впродовж 2-7 хв. Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до НЗ та С типу (рис. 4, табл.2). З огляду на вищу ємність хемосорбції та задовільні седиментаційні характеристики у подальшій роботі використовували С9 (табл.2).. Десорбція реагенту у широких межах рН (1-9) при співвідношенні V/m (≤ 2000 мл/г) та у присутності ацетат-іонів ($\leq 1,0$ моль/л) не перевищує 0,1%. Це свідчить про перспективність застосування С9 як твердофазного аналітичного реагенту.

На рис. 5 наведено спектри поглинання іммобілізованого ББТ (С9) та спектри поглинання його хлороформно-гексанового розчину. Видно, що максимум у спектрі твердофазного ББТ зміщений гіпсохромно порівняно з максимумом поглинання у розчині. На нашу думку, це пояснюється тим, що, як і у випадку ТАН, закріплення ББТ на поверхні відбувається за участю атому Нітрогену тіазольного кільця та гідроксогруп сорбенту.

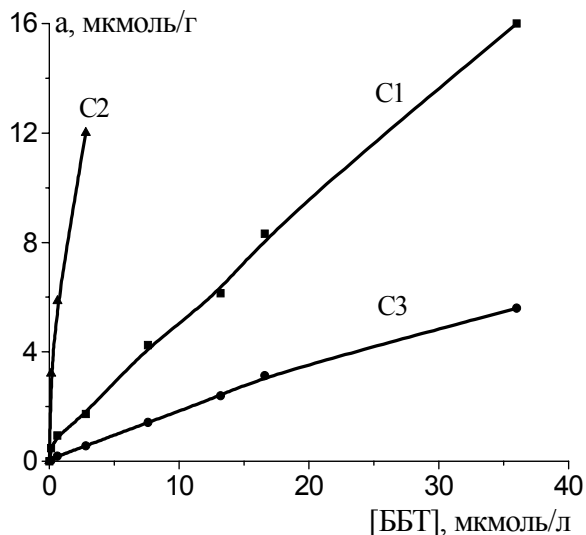


Рис.4. Ізотерми сорбції ББТ на кремнеземах з хлороформно-гексанового (1:10) розчину, V/m=100 мл/г, T=293,0±0,5K

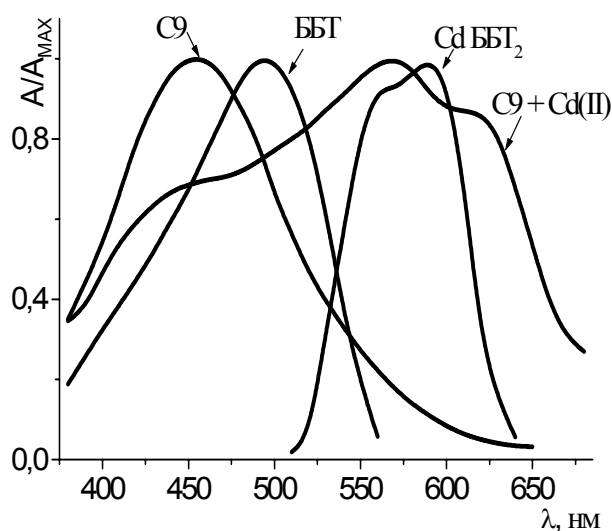


Рис.5. Нормовані спектри поглинання хлороформно-гексанових розчинів ББТ та Cd(ББТ)₂ і С9 до та після обробки 5 мкмоль/л розчином Cd(II). рН=9,2±0,1, V/m=500 мл/г, а_{ББТ}=2,0 мкмоль/г

Взаємодію іонів металів з іммобілізованим ББТ досліджували за статичних умов залежно від рН розчину, часу контакту фаз і концентрації металу у розчині. Встановлено, що оптимальними умовами для вилучення ВМ є рН=9,2±0,5. За цих умов

Co(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) вилучаються кількісно, а ступінь вилучення цинку не перевищує 30%. Немодифікованим сорбентом іони Co(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) при цьому рН вилучаються лише на 50% і практично повністю десорбуються при наступному промиванні сорбентів від залишків буферного розчину.

Сорбційна рівновага у випадку Cu(II), Cd(II), Co(II) та Ni(II) встановлюється впродовж ≤ 10 хв. Ізотерми сорбції Cu(II) та Cd(II) можуть бути віднесені до L типу, а Co(II) та Ni(II) – до H3 типу (рис.6), що свідчить про хімічну взаємодію іонів металів з іммобілізованим ББТ.

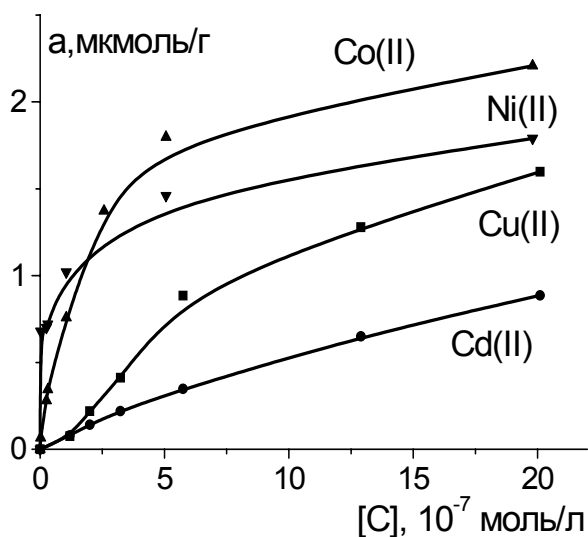


Рис.6. Ізотерми сорбції іонів металів на С9. V/m мл/г: 200 (Cu, Cd), 100 (Co, Ni), рН = 9,2 ± 0,1; T=293,0 ± 0,5К, а_{ББТ} = 2,0 мкмоль/г

ваним ББТ відрізняються від спектру поглинання цього комплексу. Це підтверджує, що, як і у випадку інших гетарілазосполук, на поверхні утворюються комплекси найпростішої стехіометрії.

Умовні константи стійкості металів ($\lg\beta$) з іммобілізованим ББТ, розраховані з ізотерм сорбції, дорівнюють: 6,6(Ni), 6,3(Co), 5,6(Cd). Отже ряд стійкості комплексів Ni(II)>Co(II)>Cd(II) з іммобілізованим ББТ узгоджується з рядами стійкості комплексів цих металів у розчині для інших гетарілазосполук, зокрема, похідних ПАН і ТАН.

З метою перевірки придатності С9 для СЕТААС визначення важких металів було досліджено їх десорбцію з поверхні сорбенту. Кращим елюентом виявилась 0,2 М нітратна кислота (5 мл). Оптимізовані температурні програми ЕТААС-визначення металів наведено у табл. 5, а хіміко-аналітичні характеристики методики СЕТААС визначення ВМ – у табл.6. Межі виявлення Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) дорівнюють 0,025; 0,12; 0,7 і 0,7 мкг/л відповідно, а s_r при визначенні 10 мкг/л металів не перевищує 0,04.

Максимальний об'єм розчину, з якого можливе кількісне вилучення Cu(II), Co(II) та Ni(II), становить 200 мл, а Cd(II) – 400 мл при масі сорбенту 0,200 г. Максимальні коефіцієнти концентрування становлять 1,0 л/г та 2,0 л/г відповідно.

Насичення на ізотермах сорбції (рис. 6) досягається при співвідношенні ємності метал:реагент=0,9-1,2, що може свідчити про утворення на поверхні комплексів з еквімолекулярним співвідношенням компонентів. В розчині Cd(II) утворює з ББТ лише комплекс складу 1:2. З рис.5 видно, що спектри поглинання комплексної сполуки Cd(II) з іммобілізо-

Застосування цитрату натрію як маскуючого агента дозволяє вибірково вилучати Cd(II) у присутності Cu, Co і Ni. Сорбційна рівновага встановлюється впродовж 15 хв. Ізотерма сорбції Cd(II) може бути віднесена до L3-типу. Максимальний коефіцієнт розподілу ($V/m = 2,0$ л/г) становить 5,4 л/г. Світлопоглинання іммобілізованого ББТ при $\lambda=620$ нм змінюється пропорційно концентрації Cd(II) у розчині. З рис.5 видно, що реакція Кадмію з іммобілізованим ББТ характеризується більшою контрастністю ($\Delta\lambda=140$ нм) порівняно з розчином ($\Delta\lambda=100$ нм). Параметри градувального графіка при об'ємі проби 50 мл наведено у табл. 4. Чутливість методики (МВ становить 2,0 мкг/л при об'ємі проби 200 мл та масі сорбенту 0,100 г) дозволяє визначати Cd(II) у природних водах при його вмісті на рівні 2 ГДК. Діапазон лінійності градувального графіка становить 2-40 мкг/л, $s_r \leq 0,09$. Видно, що методика характеризується задовільною правильністю та повторюваністю. Макрокомпоненти природних вод при концентрації їх на рівні середнього вмісту у поверхневих водах суші та іони Al(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Co(II), Zn(II), Cu(II) при їх вмісті на рівні ГДК не заважають визначенню Кадмію. За методом кольорометрії розроблено градувальну тест-шкалу для напівкількісного визначення Кадмію у воді у діапазоні концентрацій 0; 5; 10; 20; 40; 60; 80 мкг/л ($V/m = 2,0$ л/г). Метрологічні характеристики тест-методики було перевірено при аналізі стандартних розчинів, s_r не перевищує 0,20.

У **п'ятому розділі** наведено результати перевірки метрологічних характеристик розроблених методик визначення важких металів та їхньої апробації при аналізі стандартних розчинів та природних вод.

ЕТААС-визначення ВМ в природних, питних і особливо мінеральних водах, кухонній солі і фізіологічних розчинах ускладнене через неселективне поглинання, заважаючий вплив матриці об'єкту, зокрема, аніонної та катіонної її складових, розчинних органічних сполук, тощо. Через відсутність єдиної думки у літературних джерелах щодо впливу і прогнозування ефективності неорганічних та органічних модифікаторів матриці в ЕТААС-аналізі, а також відсутність загального підходу до їх вибору, застосування ЕТААС для прямого визначення ВМ обмежене. Стандартні ААС-методики визначення ВМ у таких об'єктах передбачають попереднє концентрування та відділення металів екстракційним методом, що є трудомістким та екологічно небезпечним. В попередніх розділах було показано, що ААС-визначенню ВМ із застосуванням кремнеземів, модифікованих СА і ББТ, не заважають більшість макро- і мікрокомпонентів природних вод, зокрема значні кількості хлоридів та сульфатів. Тому, як об'єкти для СЕТААС визначення ВМ, було обрано природні та мінеральні води, фізіологічні розчини і кухонну сіль.

В таблицях 7 і 8 наведено результати перевірки метрологічних характеристик методик СЕТААС визначення Pb(II), Cd(II) Cu(II), Co(II) та Ni(II) із застосуванням розроблених сорбентів. Видно, що розроблені методики характеризуються задовільною правильністю та повторюваністю.

Таблиця 7.

Результати визначення Pb(II) та Cd(II) розробленими методами та незалежними: інверсійною вольтамперометрією (I) та ААС після концентрування випаровуванням (II) (n=3, P=0,95)

Іон	Сорбент	Об'єкт аналізу	Введено, мкг/л	Знайдено, мкг/л	
				СЕТААС	Незалежний метод
Pb(II)	С7	Озерна вода, парк „Відрадний”	-	4,2±0,3*	4,0±0,2* (I)
			4,0	8,4±0,3*	8,3±0,3* (I)
Pb(II)	С7	Озерна вода, Мінський масив	-	4,5±0,5	3,4±0,5 (I)
			4,0	9,0±0,4	-
			-	15,2±0,3*	15,4±0,2* (I)
Pb(II)	С7	Фізіологічний розчин	20,7	20,5±0,3	-
Cd(II)	С6	Водопровідна вода	-	0,8±0,1	1,1±0,4 (II)
			2,0	2,9±0,2	-

^a після ультразвукової деструкції.

Таблиця 8.

Результати визначення вмісту металів у мінеральній та водопровідній воді із застосуванням С9 (n=3, P=0,95)

Метал	Об'єкт	Вміст, мкг/л					
		Мінеральна вода „Моршинська”			Водопровідна вода		
		Введено	Знайдено	s _r	Введено	Знайдено	s _r
Cu(II)		-	2,5 ± 0,3	0,05	-	8,3 ± 0,8	0,04
		2,0	4,8 ± 0,4	0,03	5,0	13,2 ± 0,9	0,03
Co(II)		-	1,2 ± 0,3	0,09	-	3,8 ± 0,5	0,05
		2,0	3,1 ± 0,3	0,04	5,0	9,1 ± 0,9	0,04
Ni(II)		-	1,4 ± 0,2	0,08	-	2,4 ± 0,4	0,06
		2,0	3,6 ± 0,3	0,05	5,0	7,3 ± 0,7	0,04
Cd(II)		-	0,30 ± 0,05	0,07	-	0,63 ± 0,06	0,04
		1,0	1,4 ± 0,08	0,03	2,0	2,58 ± 0,2	0,03

В табл. 9 співставлено метрологічні характеристики розроблених методик з кращими аналогами з літератури. Видно, що методики за чутливістю не поступаються кращим методикам із застосуванням поліакрильних волокон та целюлозних мембранних фільтрів, проте менш трудомісткі, оскільки не потребують озолення і розчинення сорбенту. Крім того, сорбенти характеризуються простотою та економічністю отримання, зручністю у використанні та можливістю застосування безпосередньо на місці відбору проби для отримання концентрату з подальшим його транспортуванням і аналізом в умовах стаціонарної лабораторії.

Іншою великою групою методів визначення ВМ у природних водах та харчових продуктах є методи, що ґрунтуються на детектуванні аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату методами твердофазної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та ВТ. Такі методи характеризуються простотою, дешевизною та чутливістю, а у багатьох випадках одностадійністю. Втім, асортимент таких реагентів на

Cd(II) є вкрай обмежений. Відсутність заважаючого впливу з боку мікрокомпонентів природних вод та хлорид-іонів свідчить про доцільність використання С9 для ССФ-визначення Cd(II) у природній, водопровідній, мінеральній водах та кухонній солі. Правильність розроблених ССФ та ВТ методик перевіряли методом введено-знайдено та незалежним методом. Видно (табл.10), що результати визначення стандартним та запропонованими методами добре узгоджуються.

Таблиця 9.

Порівняльна характеристика розроблених (перші два рядки) СЕТААС-методик з відомими аналогами

Елементи	Сорбент	Модифікатор	МВ, мкг/л	Елюент
Cd, Cu, Ni, Co	Силікагель	ББТ	0,025; 0,12; 0,7; 0,7	0,2 М HNO ₃
Pb, Cd	Силікагель	Сульфарсазен	0,4; 0,08	0,001 М HNO ₃
Pb, Cd, Cu, Co, Ni	Силікагель	Резацетофенон	0,86; 0,70; 1,80; 0,45; 1,10	3М HNO ₃
Cd, Cu, Co	С18-силікагель	1,10-фенантролін	0,5; 0,3; 6,0	Етанол
Pb, Cd, Cu, Ni, Co	поліакрильні волокна (КСХ-2)	N-Бензоілгідроксиламін	0,4-2,0	Озолення сорбента
Pb, Cu, Co	Целюлозні мембранні фільтри	Калмагіт	0,06 - 2,5	Розчинення сорбента в HNO ₃
Cd, Cu, Co	політетрафтор етилен	Дитизон	1,06 - 2,5	Ізобутил метил кетон
Pb, Cd, Cu, Co	Amberlite XAD-2	Хіналізарин	1,5; 1,3; 2; 5,0	4 М HNO ₃
Cd, Ni	Amberlite XAD-2	Алізариновий червоний	10	4 М HNO ₃
Cd, Cu, Ni, Co	Amberlite XAD-2	Ксиленоловий оранжевий	9; 6; 3; 24	2 М HCl

Таблиця 10.

Результати визначення Cd(II) розробленим ССФ із застосуванням С9 та стандартним ААС методами (n=3, P=0.95)

Об'єкт аналізу	Введено, мкг/л	Знайдено, мкг/л	
		ССФ	ААС
Модельний розчин	5,6	5,3±0,8	-
Артезіанська вода, парк ім. Тараса Шевченка	4,0	4,4±0,9*	-
	8,0	8,2±,7*	-
Озерна вода	3,7	3,5±0,7*	3,6±0,5
	7	7,1±0,2	7,0±0,1
	3,7	3,0±0,6	-
Кухонна сіль**	1,1·10 ⁻⁵	(1,2±0,1)·10 ⁻⁵	-
Мінеральна вода „Свалява”	5,0	7±2(ВТ)	-

* після ультразвукової деструкції; ** вміст у % (m_{наважки}=10,0 г)

Співставлення розроблених нами методик з методиками, відомими з літератури (табл. 11) показало, що запропоновані методики ССФ та ВТ визначення Cd(II) переважають відомі за чутливістю та вибірковістю.

Таблиця 11.

Порівняльна характеристика розробленої візуальної тест-методики визначення Cd(II) з відомими аналогами

Модифікатор	Носій	МВ, мкг/л	Детектування	Не заважають визначенню
ББТ	Силікагель	5	Візуальне	Zn(II), Pb(II) (1000), Ni(II), Co(II) (500), Cu(II) (200)
ББТ	Силікагель	2	ССФ	
ББТ	Ксерогель	30	Візуальне	не вказано
ББТ	Ксерогель	10	ССФ	
Zn(HDz) ₂	Папір	10	Вимірювання площі забарвленої зони	Zn(II) (1000)
Кадіон	Папір	1000	Візуальне	Zn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Ag(I), Cu(II) (1)
Дитизон	ПШУ	100	Візуальне	Ag(I), Zn(II), Cu(II) (заважають)

ВТ-методики прості у виконанні та не потребують залучення висококваліфікованого персоналу і можуть бути застосовані безпосередньо на місці відбору проби. Крім того, кремнеземні матриці доступні і недорогі, а спосіб її модифікації простий і економічний.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено твердофазні реагенти на основі ББТ і СА, адсорбційно закріплених на поверхні нефункціоналізованих та функціоналізованих четвертинними амонійними солями кремнеземів. Встановлено, що з водних розчинів при рН $3,0 \pm 0,2$ сульфарсазен ефективно (ізотерма сорбції має Н-форму) вилучається функціоналізованим ЧАС силікагелем з утворенням на поверхні іонного асоціату. Для закріплення ББТ оптимальним типом матриці є мезопористий кремнезем. Ізотерма сорбції ББТ з хлороформно-гексанового (1:10) розчину також відноситься до Н-типу. Обидва твердофазні реагенти стійкі в широких межах рН (2-9) розчину та зберігаються свої властивості впродовж шести місяців.

2. Встановлено, що іммобілізований СА кількісно вилучає Pb(II) та Cd(II) з водних розчинів при рН 6-7 (ацетатний буфер) з утворенням на поверхні комплексів найпростішої стехіометрії. При рН $9,2 \pm 0,1$ силікагель, модифікований ББТ, кількісно вилучає іони Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II). Ряд стійкості комплексів металів з іммобілізованим ББТ узгоджується з відповідними рядами для інших гетарілазореагентів, зокрема, похідних ПАН і ТАН. Сорбційна рівновага в обох випадках встановлюється впродовж 10-15 хв. L- (Cd, Cu, Pb) та H- (Co, Ni) тип ізотерм

сорбції та високі коефіцієнти розподілу (0,5 л/г для СА та 1,0 л/г- для ББТ) свідчать про перспективність застосування модифікованих сорбентів для вилучення та концентрування зазначених металів.

3. Показано, що іони металів кількісно десорбуються з поверхні модифікованих СА та ББТ силікагелів розбавленою нітратною кислотою, що робить зазначені сорбенти перспективними для попереднього їх концентрування при ЕТААС визначенні Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) та Pb(II). Гетерофазні реакції Cd(II) з іммобілізованими СА та ББТ характеризується високою контрастністю ($\Delta\lambda = 90$ та 140 нм відповідно) та чутливістю. Межі виявлення Cd(II) методом твердофазної спектрофотометрії дорівнюють відповідно 1,3 та 2,0 мкг/л. Висока вибірковість іммобілізованого ББТ та чіткий кольоровий перехід робить ТР на його основі перспективним для візуального тест-визначення Cd(II).

4. Розроблені методики сорбційно-електротермічно-атомно-абсорбційного визначення Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) у природних, питних та мінеральних водах із застосуванням іммобілізованих сульфарсазену і бромбензтіазо переважають кращі аналоги з літератури та стандартні методики визначення важких металів у таких об'єктах за чутливістю, вибірковістю та експресністю. Методика сорбційно-спектрофотометричного визначення Cd(II) у кухонній солі із застосуванням іммобілізованого бромбензтіазо не поступається за чутливістю стандартній екстракційно-атомно-абсорбційній методиці, проте більш проста у виконанні і не потребує складного обладнання. Завдяки високій чутливості та вибірковості, розроблена візуальна тест-методика визначення Cd(II) придатна для експрес-контролю його вмісту у природних водах та харчових продуктах.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Запорожець О. А., **Ищенко М. В.** Іммобілізація сульфарсазену на силікагелі, модифікованому четвертинними амонійними солями // Вісн. Київ. ун-ту, сер. Хімія. – 2004. - №41. - С. 30-31.

2. Запорожець О. А., **Ищенко М. В.**, Сучова К. О. Іммобілізація бромбензтіазо на кремнеземі // Вісн. Київ. ун-ту, сер. Хімія. – 2004. - №42. – С. 23-24.

3. Запорожець О. А., **Ищенко Н. В.** Атомно-абсорбционное определение свинца в воде с предварительным концентрированием на кремнезёме, модифицированном сульфарсазеном // Химия и технология воды. – 2005.- Т. 26, №4. – С.12-15.

4. Zaporozhets O. A., **Ishchenko N. V.** Lead (II) interaction with sulfarsazene adsorbed on silica gel immobilized with quaternary ammonium salt // Праці 3-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. – Львів: „СПОЛОМ”, 2003. – С. 83-84.

5. **Ищенко М. В.**, Запорожець О. А. Атомно-абсорбційне визначення мікрокількостей плюмбуму у воді після концентрування на кремнеземі, модифікованому сульфарсазеном // Праці Міжнародного семінару „Мікродомішки у воді”. - Київ, 2003, ІКХХВ НАН України, 2003. – С. 28-29.

6. Zaporozhets O. A., **Ishchenko N. V.** Electrothermal atomic adsorption spectrometric determination of lead after separation on silica immobilized with sulfarsazene // Спектроскопія в спеціальних застосуваннях 18-21 червня, 2003. Тези доповідей. - Київ, 2003. – С.116.

7. Запорожец О. А., **Ищенко Н. В.** Определение Pb(II) в воде ЭТААС методом с предварительным концентрированием иммобилизованным ионным асоциатом сульфарсазена с ЧАС // Тез. докл. V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием. – Санкт-Петербург, 2003. – С. 208.

8. Запорожець О.А., **Ищенко М. В.** Визначення лабільних форм Плюмбуму (II) та його валового вмісту в об'єктах різної етіології // Тези доп. Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених “Сучасні проблеми гігієни, токсикології та аналітичної хімії” 3-4 квітня 2003 р. – С. 88.

9. **Ищенко М. В.**, Запорожець О. А. Атомно-абсорбційне визначення Pb(II) з попереднім концентруванням нековалентно іммобілізованим сульфарсазеном // Збірник наукових праць: Дев'ята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2003”. Львів, 21-23 травня 2003 р. – Львів: Видавн. центр. Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка, 2003. – 182 с.

10. **Ищенко М. В.**, Запорожець О. А. Атомно-абсорбційне визначення Pb(II) з попереднім концентруванням сульфарсазеном нековалентно іммобілізованим на кремнеземі // Тези доп. IV Всеукр. Конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2003. – С. 6-7.

11. Запорожець О.А., **Ищенко М. В.**, Сучова К. О. Нова аналітична форма бромбензтіазо на основі його нековалентного закріплення на поверхні кремнезему // Тези доп. V Всеукр. Конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2004. – С. 10-11.

12. Запорожець О. А. **Ищенко М. В.**, Сучова К. О. Сорбційно-спектрофотометричне визначення кадмію іммобілізованим на силікагелі бромбензтіазо // Тезт доп. 71-ї наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів. - Київ, НУХТ, 2005.- С.21.

13. Запорожець О.А., **Ищенко М. В.**, Сучова К. О., Мещерякова В. В. Гібридні методи визначення кадмію(II) та суми важких металів іммобілізованим на силікагелі бромбензтіазо // Тези доп. VI Всеукр. Конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2005. – С. 173.

14. Zaporozhets O. A., **Ishchenko N. V.**, Suchova K. O., Mescheryakova V. V. ETAAS, spectroscopic and test determination of heavy metals in natural objects after adsorption preconcentration // Analytical Chemistry and Chemical Analysis. Book of abstracts. Kyiv Ukraine, September 12-18, 2005. – P.292.

Ищенко М. В. Комбіновані спектроскопічні методи визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) іммобілізованими на силікагелі сульфарсазеном та бромбензтіазо – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02. – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2005.

Дисертацію присвячено розробці твердофазних реагентів на основі іммобілізованих на силікагелі сульфарсазену і бромбензтіазо та дослідженню їх гетерофазних реакцій з іонами важких металів. Оптимізовано умови іммобілізації сульфарсазену у формі його іонного асоціату з четвертинними амонійними солями. На основі іммобілізованого сульфарсазену розроблено сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення Плюмбуму (II) та Кадмію(II) в природних водах та фізіологічних розчинах та твердофазно-спектрофотометричну методику визначення Кадмію(II). Оптимізовано умови іммобілізації бромбензтіазо на гідроксильованому кремнеземі з розчинників різних типів. Досліджено природу взаємодії твердофазного бромбензтіазо з іонами важких металів та встановлено оптимальні умови їх сорбційного вилучення. На основі іммобілізованого бромбензтіазо запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), твердофазно-спектрофотометричну та візуальну тест-методику визначення Cd(II) у природних водах та кухонній солі.

Ключові слова: твердофазні реагенти, іммобілізація, атомно-абсорбційна спектроскопія, твердофазна спектрофотометрія, тест-методи, важкі метали, природні води, харчові продукти

Ищенко Н. В. Комбинированные спектроскопические методики определения Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) иммобилизованными на силикагеле сульфарсазеном и бромбензтиазо. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2005.

Диссертация посвящена разработке твердофазных реагентов на основе иммобилизованных на силикагеле сульфарсазена и бромбензтиазо и исследованию их гетерофазных реакций с ионами тяжелых металлов. Адсорбционным закреплением сульфарсазена из водных растворов на кремнеземе, функционализированные четвертичными аммонийными солями получены твердофазные реагенты, которые количественно извлекают из свинец(II) и кадмий(II) из водных растворов при pH 6-7. Низкие пределы обнаружения Pb(II) и Cd(II) при ЭТААС детектировании достигаются благодаря высоким коэффициентам концентрирования и возможности количественного их элюирования малым объемом разбавленной азотной кислоты. На основе иммобилизованного сульфарсазена разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Pb(II) и Cd(II) в природных водах и физиологических

растворах (ПрО = 0,4; 0,08 мкг/л), а также твердофазно-спектрофотометрическую методику определения Cd(II) (ПрО = 1,3 мкг/л).

Впервые осуществлено иммобилизацию бромбензтиазо на поверхности гидроксильированного кремнезема адсорбцией из хлороформно-гексанового раствора. Исследованы параметры сорбции в зависимости от типа кремнеземной матрицы и растворителя. Показано, что лучшими с точки зрения кремнеземной матрицы являются твердофазные реагенты на основе мезопористых кремнеземов. Определены оптимальные условия сорбционного извлечения Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и определены условные константы устойчивости комплексов металлов с иммобилизованным ББТ. Полученный ряд устойчивости согласуется с соответствующими рядами для других иммобилизованных реагентов, в частности, ТАН и его производных. На основе иммобилизованного бромбензтиазо предложены сорбционно-атомно-абсорбционная методика определения Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) (ПрО = 0,025; 0,12; 0,7; 0,7 мкг/л), твердофазно-спектрофотометрическая и визуальная тест-методики определения Cd(II) в природных водах и кухонной соли (ПрО = 2 мкг/л).

Ключевые слова: твердофазные реагенты, иммобилизация, атомно-абсорбционная спектроскопия, твердофазная спектроскопия, тест-методы, тяжелые металлы, природные воды, пищевые продукты

Ischenko M. V. The combined spectroscopic methods of Pb (II), Cd (II), Cu (II), Co (II), Ni (II) determination with loaded onto silica gel sulfarsazene and brombenzthiazo. – Manuscript.

The thesis for a Candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2005.

The dissertation is devoted to the elaboration of solid-phase reagents on the base of sulfarsazene and brombenzthiazo immobilized on silica and the investigation of their heterophase reactions with heavy metal ions. Conditions of sulfarsazene immobilization in the form of its ion associate with quaternary ammonium salts were optimized. On the base of sulfarsazene immobilized were developed a method of sorption-atomic-absorption determination of Pb (II) and Cd(II) in natural waters, and also a solid-phase spectrophotometric method of Cd (II)determination. Conditions of brombenzthiazo immobilization onto silica gel from different solvents were optimized. The nature of solid-phase brombenzthiazo interaction with heavy metals ions was investigated and optimum conditions their solid-phase extraction were determined. On a basis of immobilized brombenzthiazo sorption-atomic-absorption method of the determination of Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), solid-phase spectrophotometric and visual test - method of Cd (II) determination in natural waters and food salt are proposed.

Keywords: solid-phase reagents, immobilization, atomic-absorption spectrometry, solid-phase spectrophotometry, test-methods, heavy metal ions, natural waters, foodstuffs