

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

КАЧАН ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 543.067.5:543.422.3:546-328

**ІММОБІЛІЗОВАНІ НА КРЕМНЕЗЕМІ ІОННІ АСОЦІАТИ МОЛЪБДЕНОВИХ
ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ – НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ
P, Si, Sb, ОКИСНИКІВ ТА ВІДНОВНИКІВ**

02.00.02 - аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету 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
Мілюкін Михайло Васильович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
старший науковий співробітник
відділу фізико-хімічних методів
дослідження

Захист відбудеться “ 23 ” червня 2008 р. о 16.00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

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

Автореферат розісланий “ _____ ” травня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Іщенко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Незважаючи на бурхливий розвиток новітніх інструментальних методів аналізу, гетерополікислоти (ГПК) дотепер залишаються основною аналітичною формою при визначенні гетероатомів, зокрема, фосфору, силіцію та арсену, а також широко застосовуються як індикаторні речовини при визначенні ряду окисників і відновників органічної та неорганічної природи. Основним недоліком спектрофотометричних методик, що базуються на реакціях утворення та відновлення ГПК у розчині, є незадовільна відтворюваність результатів аналізу, яка зумовлена лабільністю ізомерних форм ГПК та псевдоколоїдним станом їх відновлених форм у водних розчинах. Проявом цього є суттєвий вплив температури і порядку змішування компонентів на величину аналітичного відгуку та його незадовільна стабільність у часі. Ліпшими з точки зору чутливості є комбіновані методики, що включають попереднє екстракційне концентрування аналіту у формі ГПК або їхніх іонних асоціатів (ІА) з гетероциклічними та аліфатичними четвертинними амонієвими солями (ЧАС).

Втім, останнім часом методики рідинної екстракції через багатостадійність, трудомісткість та екологічно небезпечність поступово витісняються екологічно безпечнішими та ефективнішими (коефіцієнти розподілу сягають $n \cdot 10^5$ мл/г) методиками твердофазної екстракції. Для цієї мети застосовують різноманітні сорбенти, зокрема пінополіуретани, похідні целюлози, оксид силіцію, ксерогелі силіцієвої кислоти та активоване вугілля. Кремнеземі (КЗ) вигідно вирізняються серед зазначених сорбентів цілим рядом властивостей, зокрема, механічною та хімічною стійкістю, високою швидкістю встановлення гетерогенної рівноваги і швидкою седиментацією, а також гідрофільністю та наявністю на поверхні активних груп, які, в ряді випадків, стабілізують іммобілізований реагент, поліпшуючи його хіміко-аналітичні властивості. Така їх властивість, як відсутність поглинання електромагнітного випромінювання у видимій ділянці спектру, сприяє успішному використанню КЗ для розробки твердофазних аналітичних реагентів (ТР) для твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ), а також тест-визначення аналіту безпосередньо на місці пробовідбору.

Відомо, що ГПК навіть у сильноокислому середовищі існують у формі аніонів. Немодифіковані КЗ за цих умов мають катіонообмінні властивості, що обмежує їх застосування для концентрування ГПК. Водночас КЗ, модифіковані високомолекулярними аліфатичними ЧАС, є ефективними аніонообмінниками неорганічної природи. Втім, відомостей щодо застосування таких орґано-кремнеземних сорбентів для концентрування ГПК в літературі не знайдено. Очевидно, поєднання унікальних хіміко-аналітичних властивостей ГПК з високою сорбційною здатністю орґано-кремнеземних аніонітів, а також використання багатоваріантності процедури гетерогенного аналізу має бути перспективним при розробці комбінованих і тест-методик визначення гетероатомів ГПК, а також окисників та відновників.

Таким чином, актуальність роботи обумовлена нагальною потребою розробки комбінованих спектроскопічних і тест-методик визначення фосфору, силіцію, стибію, аскорбінової кислоти, гідразину, катехоламінів та йодату, насамперед, в тих об'єктах (природних та біологічних, харчових продуктах та лікарських препаратах), для аналізу

яких визначальною є високі чутливість, вибірковість та експресність у поєднанні з доступністю, простотою та економічністю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до Координаційних планів НДР кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка «Індикаторні системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скринінгового контролю якості фармпрепаратів і продуктів харчування» № 01БФ037-09 (номер державної реєстрації 0101U002179) та «Комбіновані та гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів, композиційних матеріалів та міцелярних середовищ» № 06БФ037-06 (номер державної реєстрації 0106U005891).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка нових аналітичних форм і ТР на основі адсорбційно закріплених на високодисперсних силікагелях ЧАС різної природи та ГПК у формі ІА і створення на їхній основі твердофазно-спектрофотометричних і тест-методик визначення фосфору, силіцію, стибію, аскорбінової кислоти, гідразину, катехоламінів та йодату у природних об'єктах, продуктах харчування, біологічних рідинах та фармацевтичних препаратах.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- вивчити сорбцію ЧАС різної природи високодисперсними КЗ та обґрунтувати вибір органо-кремнеземної матриці для іммобілізації ГПК;
- дослідити природу взаємодії на межі розділу фаз «водний розчин ГПК – іммобілізовані на КЗ ЧАС» та з'ясувати її вплив на хіміко-аналітичні характеристики ТР;
- оптимізувати умови сорбційного концентрування та ТСФ і тест-визначення фосфору, стибію та силіцію у формі ГПК;
- оптимізувати умови гомо- та гетерофазної взаємодії гідразину, аскорбінової кислоти, катехоламінів (адреналіну і дофаміну) та йодату з ГПК та розробити на цій основі методики ТСФ та тест-визначення зазначених аналітів;
- здійснити апробацію розроблених методик при аналізі природних об'єктів, продуктів харчування, фармацевтичних препаратів та біологічних рідин.

Об'єкт дослідження: молібденові гетерополікислоти фосфору та силіцію, адсорбційно закріплені на кремнеземі у формі іонних асоціатів з гетероциклічними та аліфатичними четвертинними амонієвими солями.

Предмет дослідження: взаємодія одно- та різнолігандних гетерополікислот з іммобілізованими на кремнеземних сорбентах четвертинними амонієвими солями різної природи, а також окисників та відновників органічної і неорганічної природи (гідразин, аскорбінова кислота, катехоламіни, йодат) з іммобілізованими на кремнеземі у формі іонних асоціатів з четвертинними амонієвими солями гетерополікислотами.

Методи дослідження: адсорбція, УФ/Вид-, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття, твердофазна спектрофотометрія, кольорометрія, потенціометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розв'язанні актуальної проблеми створення ТР на основі КЗ, модифікованих ЧАС та їхніми ІА з ГПК, придатних для чутливого та експресного визначення біогенних елементів, токсикантів, окисників та відновників органічної і неорганічної природи.

Розроблено умови адсорбційного закріплення тетрадециламоній нітрату, тринонілоктадециламоній йодиду, люцигеніну та сафраніну Т на КЗ різних типів та методики іммобілізації на органо-кремнеземних сорбентах молібдофосфорної, молібдостибієвофосфорної, молібдовольфрамофосфорної та молібдосиліцієвої ГПК. Спектроскопічними методами з'ясовано природу взаємодії на межі розділу фаз «розчин ГПК - модифікований ЧАС сорбент». Встановлено, що міцне закріплення ГПК на поверхні органо-кремнеземної матриці досягається не лише за рахунок електростатичної взаємодії з ЧАС, а і завдяки взаємодії активних груп поверхні кремнезему з ГПК. Доведено, що мезопористі КЗ є ліпшими матрицями, порівняно з широкопористими та непоруватими, для іммобілізації індикаторної речовини, а за здатністю вилучати ГПК з розбавлених водних розчинів іммобілізовані аліфатичні ЧАС переважають гетероциклічні. Через меншу розчинність та більшу швидкість утворення відновленої форми у водному розчині ліпшою аналітичною формою для визначення фосфору є різнолігандна молібдостибієвофосфорна ГПК.

Розроблено гетерофазні редокс-реагенти на основі іммобілізованих іонних асоціатів ЧАС аліфатичної та гетероциклічної природи з ГПК. Для відновників, які взаємодіють з ГПК у кислому середовищі (аскорбінова кислота), запропоновано індикаторні системи на основі взаємодії на межі розділу фаз «іммобілізована ЧАС - розчин відновленої ГПК» та «іммобілізований ІА гетероциклічної ЧАС з ГПК - розчин відновника». Встановлено, що при ТСФ визначенні відновників, які взаємодіють з ГПК у лужному середовищі (адреналін, дофамін, гідазин), а також окисників (йодат), більш ефективною є індикаторна система «іммобілізований ІА аліфатичної ЧАС з ГПК - розчин аналіту». Для тест-оцінки вмісту суми катехоламінів в сечі розроблено ТР на основі іммобілізованого ІА тетрадециламонію з молібдовольфрамофосфорною ГПК.

Практичне значення одержаних результатів. На основі іммобілізованих на КЗ аліфатичних ЧАС розроблено методики ТСФ й тест-визначення фосфору та силіцію, які переважають відомі аналоги за чутливістю або вибірковістю, експресністю й відтворюваністю результатів і придатні для визначення, зокрема, їх співіснуючих форм у природних водах. Показано принципову можливість сорбційно-спектрофотометричного визначення стибію (Ш) у формі «змішаної» молібдостибієвофосфорної ГПК. Запропоновано методику ТСФ і тест-визначення гідазину в ґрунтах безпосередньо на місці відбору проби. Розроблені методики ТСФ і тест-визначення аскорбінової кислоти та йодату у фруктових соках та кухонній солі відповідно, які, на відміну від кращих аналогів з літератури, не потребують складної пробопідготовки і прості у виконанні. На основі іммобілізованого на КЗ іонного асоціату молібдовольфрамофосфорної ГПК з аліфатичною ЧАС запропоновано методику визначення та напівкількісної тест-оцінки вмісту суми катехоламінів в сечі, що не має аналогів у світовій літературі.

Новизна отриманих результатів підтверджується двома патентами України на корисну модель. Окремі матеріали дисертаційної роботи, а саме: методики сорбційно-спектрофотометричного визначення фосфору в природній воді, твердофазно-спектрофотометричного визначення фосфору в природних об'єктах та харчових продуктах, візуального тест-визначення силіцію в природній воді, сорбційно-спектрофотометричного визначення силіцію в природній воді впроваджено до спецпрактикумів

«Методи молекулярної спектроскопії» та «Фотометричний та люмінесцентний аналіз об'єктів довкілля» для студентів IV курсу кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

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. Обробка результатів спектроскопічних досліджень методом кольориметрії при розробці тест-шкал здійснювалась за участю к.х.н., доц. Зінко (Іванько) Л.С. Експериментальні дослідження проводились також за участю студентів Євлаш Ю.П., Левченка С.І., Коваль О.О., Єгорова О.А., Роціної М.О., Шемета А.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на Четвертій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 21-22 травня 2003 р.), Сімдесят першій Науковій конференції молодих вчених, аспірантів і студентів (Київ, 18-19 квітня 2005 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Екотрофологія. Сучасні проблеми» (Біла Церква, 30 травня – 1 червня 2005 р.), Третій спільній науковій конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабат'є, м. Тулуза (Київ, 18-22 травня 2005 р.), Міжнародній конференції, присвяченій 100-річчю від дня народження А.К. Бабка «Аналітична хімія та хімічний аналіз» (Київ, 12-19 вересня 2005р.), Сімдесят другій Науковій конференції молодих вчених, аспірантів і студентів (Київ, 17-18 квітня 2006 р.), Сьомій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 18-19 травня 2006 р.), Сімдесят третій Науковій конференції молодих вчених, аспірантів і студентів (Київ, 23-24 квітня 2007 р.), Восьмій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 21-23 травня 2007 р.), Четвертій спільній науковій конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабат'є, м. Тулуза (Тулуза, 6-8 червня 2007 р.), Одинадцятому Міжнародному семінарі по сполукам включення ISIC–11 (Київ, 10-15 червня 2007р.), Сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Харків, 14-17 травня 2007р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 26 наукових робіт, серед яких 5 статей у фахових журналах, 2 патенти України та 19 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 160 сторінках машинописного тексту, включає 13 таблиць, 46 рисунків; складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури та додатку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** (огляд літератури) наведено відомості щодо властивостей ГПК як аналітичних реагентів і наведено систематизовані дані щодо методик визначення фосфору та силіцію, а також аскорбінової кислоти, гідразину, катехоламінів та йодату. На основі

критичного аналізу даних літератури доведено, що проблема підвищення чутливості та вибіркової, а також створення методів експрес-контролю зазначених аналітів залишається актуальною. Сформульовано основні задачі та способи їх реалізації в даній дисертаційній роботі.

У **другому розділі** наведено умови та методики експериментальних досліджень, охарактеризовано використане обладнання. Обґрунтовано вибір матриць та модифікаторів для створення ТР із заданими властивостями. Основні характеристики використаних у дослідженнях кремнеземних сорбентів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

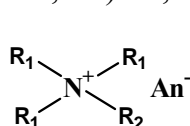
Основні характеристики використаних кремнеземів

Кремнезем (виробник)	Питома площа поверхні, м ² /г	Середній діаметр пор, нм	pH водної суспензії	Основні активні групи поверхні
Silica gel 60 (Merck, Німеччина)	490	6	7.5	-ОН; -O ⁻
Silica gel L40/100 (Chemapol, Чеська республіка)	600	8	4.7	-ОН
Silpearl UV 254 (Serva, Німеччина)	600	16	4.5	-ОН
Sillardum P (МНТК «Хімія поверхні», Україна)	300	не поруватий	4.4	-ОН

Наведено методики іммобілізації на поверхні сорбентів ЧАС та їхніх ІА з ГПК, виготовлення зразків для спектроскопічних досліджень, а також розрахунків кольориметричних характеристик, ємності сорбенту та коефіцієнту розподілу.

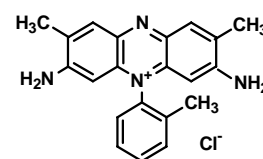
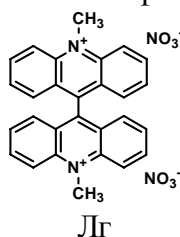
Третій розділ присвячено дослідженню взаємодії аліфатичних та гетероциклічних ЧАС з поверхнею КЗ, а також відновлених форм молібдофосфорної, молібдостибієвофосфорної та молібдосиліцієвої ГПК з іммобілізованими ЧАС. Обґрунтовано вибір типу модифікованого сорбенту та аналітичної форми, оптимальних для розробки ТР для концентрування та визначення фосфору, стибію та силіцію. Методами адсорбції, УФ/Вид-, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та твердофазної спектрофотометрії вивчено природу взаємодії ГПК з іммобілізованими ЧАС.

Оскільки через протонування поверхні при pH < 3 КЗ не вилучає ГПК з водного розчину, для надання йому аніонообмінних властивостей проводили функціоналізацію поверхні катіонними групами шляхом адсорбційного закріплення ЧАС різної природи. Для цього було обрано безбарвні нерозчинні у воді аліфатичні високомолекулярні ЧАС (тетрадециламоній нітрат (ЧАС1) і тринілоктадециламоній йодид (ЧАС2)) та забарвлені водорозчинні ЧАС гетероциклічної природи (10,10'-диметилбіакридилію динітрат (люцигенін, Лг) і 3,7-діаміно-2,8-диметил-5-фенілфеназину хлорид (сафранін Т)).



ЧАС1: R₁=R₂=-C₁₀H₂₁; An⁻=NO₃⁻

ЧАС2: R₁=-C₉H₁₉; R₂=-C₁₈H₃₇; An⁻=I⁻



Відомо, що адсорбовані з органічних розчинників високомолекулярні аліфатичні ЧАС міцно утримуються поверхнею КЗ за рахунок суми специфічних електростатичних та

неспецифічних дисперсійних взаємодій і добре зарекомендували себе як ефективні органічно-мінеральні аніонообмінники. Обрані аліфатичні ЧАС не містять хромофорних фрагментів, а тому не поглинають електромагнітне випромінювання видимої ділянки спектру, що надає їм додаткової переваги при розробці ТСФ та візуальних тест-методик на їхній основі.

Вибір водорозчинних гетероциклічних ЧАС здійснювали, виходячи з наступних міркувань. Через високий молярний коефіцієнт світлопоглинання сафранін Т є одним з найкращих реагентів для екстракційно-фотометричного визначення ГПК у формі ІА. Добре розвинена π -система молекули Лг, міцне утримування реагенту поверхнею КЗ, а також наявність в його молекулі двох четвертинних нітрогенів, очевидно, мали бути важливими чинниками ефективного вилучення аніонів ГПК іммобілізованим Лг.

На рис.1 наведено ізотерму сорбції сафраніну Т з водного розчину. S-4 тип ізотерми свідчить про низьку спорідненість реагенту до поверхні сорбенту через значну конкуренцію з боку молекул розчинника. Реагент вилучається за полімолекулярним механізмом, що підтверджується появою в спектрі світлопоглинання іммобілізованого реагенту короткохвильового максимуму, який відповідає поглинанню його полімолекулярної форми.

Ізотерми сорбції Лг, ЧАС1 та ЧАС2 (рис. 1, 2) можуть бути віднесені до Н-2 типу, що свідчить на користь високої спорідненості молекул модифікаторів до поверхні СГ. Ізотерми формально лінеаризуються в координатах Ленгмюра з $R^2=0.992$ при $n=10$ (табл. 2). З таблиці видно, що серед аліфатичних ЧАС вищу спорідненість до поверхні СГ проявляє ЧАС1, тобто при збільшенні довжини аліфатичного радикалу в молекулі модифікатора взаємодія з поверхнею дещо послаблюється.

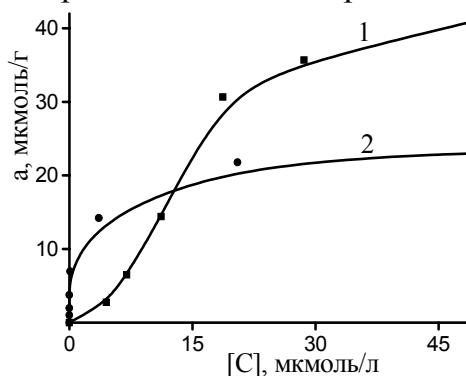


Рис. 1. Ізотерми сорбції сафраніну Т (1) та люцигеніну (2) з водних розчинів на СГ. $T=290\pm 1$ К; $V/m=500$ мл/г; $pH=5.8$

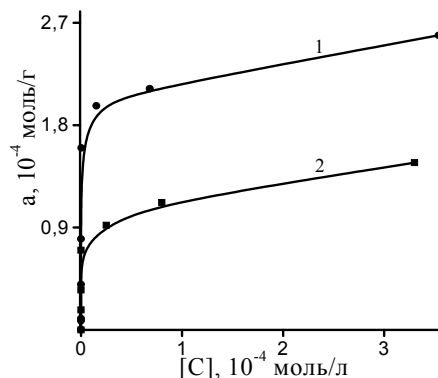


Рис. 2. Ізотерми сорбції ЧАС1 (1) та ЧАС2 (2) з хлороформно-гексанових (1:16) розчинів на СГ. $T=290\pm 1$ К; $V/m=80$ мл/г

Таблиця 2

Параметри сорбції ЧАС немодифікованим і ГПК модифікованим силікагелем

Матриця	Модифікатор	a_{max} , мкмоль/г	k , 10^5 л/моль	Позначення модифікованого сорбенту
СГ	Лг	24	4.1	Лг-СГ
СГ	ЧАС1	170	3.4	ЧАС-СГ
СГ	ЧАС2	100	2.5	ЧАС2-СГ
ЧАС1-СГ	ГПК1	8.7	3.8	ГПК1-ЧАС-СГ
ЧАС1-СГ	ГПК2	7.6	9.3	ГПК2-ЧАС-СГ
ЧАС1-СГ	ГПК3	8.3	3.7	ГПК3-ЧАС-СГ

Важливою характеристикою ТР є стійкість модифікатора до вимивання під дією лугів та кислот. Дослідження показали, що алифатичні ЧАС практично не десорбуються з поверхні навіть у 2 моль/л розчині сульфатної кислоти. Десорбція Лг з поверхні СГ в широкому інтервалі кислотності розчину ($\text{pH}=1-9$) не перевищує 5 %. Сафранін Т при $\text{pH} \leq 4$ (за умов існування ГПК у розчині) суттєво вимивається з поверхні. З огляду на міцність утримування на поверхні матриці для подальших досліджень були обрані КЗ, модифіковані Лг та ЧАС1 (Лг-СГ та ЧАС-СГ відповідно).

З метою розробки методик визначення фосфору, стибію та силіцію було вивчено сорбцію відновлених форм молибдофосфорної (ГПК1) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, молибдостибієвофосфорної (ГПК2) $\text{H}_6\text{PSbMo}_{11}\text{O}_{40}$ та молибдосиліцієвої (ГПК3) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ гетерополікислот модифікованими ЧАС силікагелями. Було показано, що ліпшою аналітичною формою для визначення Р і Sb є ГПК2, що узгоджується з відомостями щодо її ліпших окисно-відновних властивостей та меншої розчинності у воді.

Обидва сорбенти Лг-СГ та ЧАС-СГ ефективно вилучають фосфор та силіцій у формі відновлених ГПК за оптимальних умов їх утворення у розчині. Час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Про міцне закріплення ГПК1 – ГПК3 на поверхні ЧАС-СГ свідчить Н-2-тип ізотерм сорбції (рис. 3).

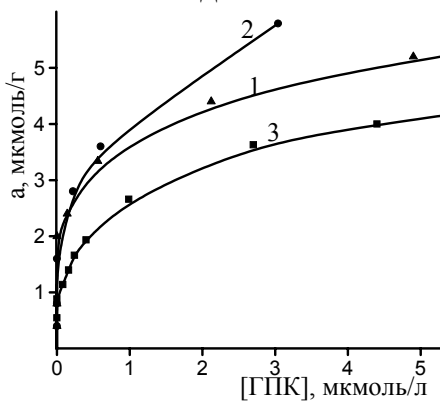


Рис. 3. Ізотерми сорбції ГПК1 (1), ГПК2 (2) та ГПК3 (3) на ЧАС-СГ з водного розчину. $T=290 \pm 1$ К; V/m , мл/г: 200 (1, 2), 130 (3); $a_{\text{ЧАС1}}=25$ мкмоль/г; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/л: 0.25 (1, 2); 0.4 (3)

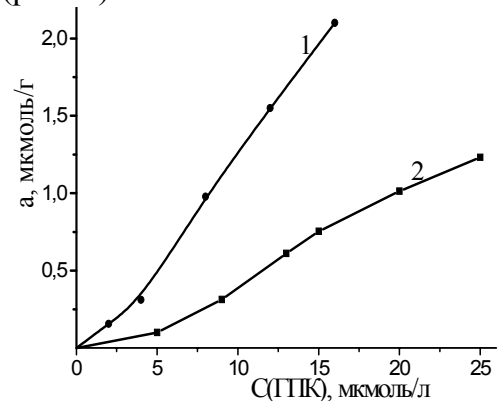


Рис. 4. Сорбція ГПК2 (1) та ГПК3 (2) на Лс-СГ з водного розчину залежно від вихідної концентрації. $T=292 \pm 1$ К; $V/m=133$ мл/г; $a_{\text{Лг}}=25$ мкмоль/г; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/л: 0.25 (1); 0.4 (2)

Вилучення ГПК1 – ГПК3 іммобілізованим Лг у розчині 0.25 – 0.4 моль/л сульфатної кислоти відбувається на фоні часткової десорбції модифікатора з поверхні за наступними схемами: а) $\text{Лг-СГ} + \text{ГПК} \leftrightarrow \text{ІА-СГ}$;

б) $\text{Лг-СГ} \leftrightarrow \text{Лг} + \text{СГ}$; $n\text{Лг} + m\text{ГПК} \leftrightarrow \text{ІА}$; $\text{ІА} + \text{СГ} \leftrightarrow \text{ІА-СГ}$.

Підтвердженням такої схеми міжфазної взаємодії є поява забарвлення в розчині в перші хвилини контакту фаз та прямопропорційне зростання сорбції ГПК при збільшенні її концентрації у розчині (рис. 4).

Відомо, що одним з найбільш інформативних при вивченні міжфазної взаємодії є метод ІЧ-спектроскопії. Втім, він виявився непридатним для дослідження природи іммобілізації ГПК, оскільки у випадку адсорбованих, на відміну від імпрегнованих модифікаторів, сигнали активних груп самої поверхні накладаються, а за інтенсивністю на

декілька порядків перевищують сигнали смуг, обумовлених наявністю на поверхні адсорбційно закріплених речовин.

Більш інформативним виявився метод спектрофотометрії. Природу взаємодії ГПК з поверхнею Лг-СГ було досліджено на прикладі молібдосиліцієвої ГПК. З рис. 5 видно, що у спектрі Лг-СГ, обробленого розчином ГПКЗ (крива 3), наявні смуга адсорбованого Лг (470 нм) та смуги поглинання ГПКЗ. Спектр іммобілізованої ГПК є аналогічним спектру адсорбованого ІА люцигенніну з ГПК. Враховуючи принцип електронейтральності слід було б очікувати утворення ІА складу $\text{Лг}^{2+}_3\text{ГПК}^{3-}_2$. Однак, з огляду на низьку ємність за Лг

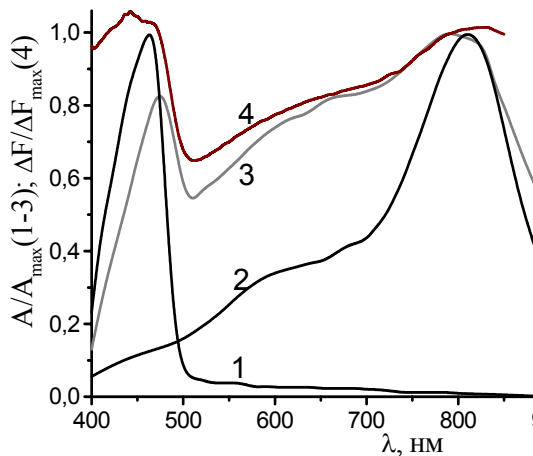
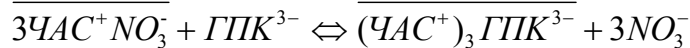


Рис. 5. Нормовані спектри поглинання Лг-СГ (1), ГПКЗ у водному розчині (2) і адсорбованої на Лг-СГ (3) та спектр дифузного відбиття ІА люцигеніну з ГПКЗ (4)

при формуванні мономолекулярного шару утворення ІА високої стехіометрії на поверхні видається малоімовірним. Отже, отримані дані підтверджують зроблені раніше припущення про те, що вилучення ГПК у випадку Лг-СГ відбувається за двома механізмами.

Наявність на ізотермах сорбції ГПК ЧАС-СГ (рис. 3) ділянок хемосорбції може свідчити на користь хімічної природи взаємодії на межі розділу фаз. Враховуючи аніонообмінні властивості ЧАС-СГ та домінуючу за умов сорбції форму трианіону ГПК, можна очікувати іонно-асоціативного механізму вилучення ГПК. Виходячи із співвідношення ємності сорбенту за ЧАС1 та максимальними ємностями за ГПК1-ГПК3 (2.9, 3.3 та 3.0 відповідно), міжфазну взаємодію можна представити наступною схемою:



Втім, у середовищі інертних електролітів (≤ 2 моль/л NaCl) ступінь вилучення ГПК не зменшується і не спостерігається зростання десорбції ГПК з поверхні модифікованого сорбенту. Причиною такого явища може бути закріплення аніонів ГПК на поверхні ЧАС-СГ не лише за рахунок електростатичних взаємодій, а й за участю активних груп поверхні КЗ.

На рис. 6 наведено результати спектроскопічних досліджень міжфазної взаємодії на прикладі системи «водний розчин ГПК2 - іммобілізована ЧАС1». Видно, що при утворенні ІА положення максимумів у спектрі поглинання ГПК практично не змінюється, а відбувається частковий перерозподіл інтенсивності поглинання на користь короткохвильових смуг (криві 1 та 5). У спектрі ГПК2, адсорбованої на поверхні модифікованого СГ, порівняно зі спектром у

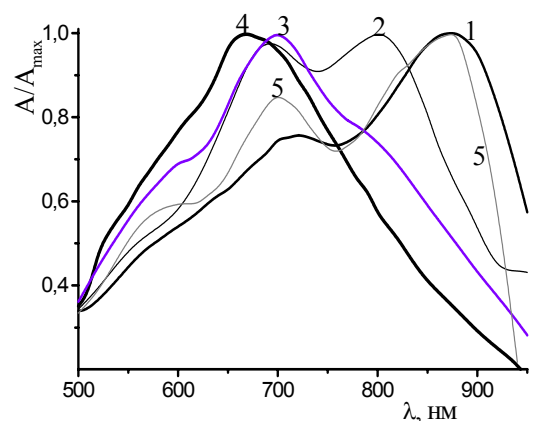


Рис. 6. Нормовані спектри поглинання ГПК2 у водному розчині (1), ізобутиловому спирті (2), адсорбованої на ЧАС-СГ (3), імпрегнованої з ізобутанольно розчину на СГ (4) та хлороформного екстракту ІА $(\text{ЧАС1}^+)_3\text{ГПК2}^{3-}$ (5)

водному розчині, спостерігається значний гіпсохромний зсув довгохвильового максимуму та ще більш суттєвий перерозподіл інтенсивності смуг світлопоглинання (рис. 6, криві 1 та 3). Такі зміни в спектрі іммобілізованого гетерополіаніону не можна пояснити лише утворенням ІА на поверхні. Аналогічний гіпсохромний зсув максимуму в спектрі поглинання ГПК спостерігається при її імпрегнуванні на немодифікованому СГ (рис. 6, криві 1 та 4). Характер спектральних змін вказує на те, що вплив поверхні ЧАС-СГ на хромофорну систему адсорбованої ГПК схожий із впливом О-вмісного органічного розчинника (рис.6, криві 2 та 3). Отримані дані, а також незначний вплив на десорбцію ГПК з поверхні ЧАС-СГ з боку інертних електролітів, вказують на наявність безпосередньої взаємодії закріпленої ГПК з активними групами поверхні кремнеземного сорбенту, очевидно, за рахунок утворення водневих зв'язків між атомами кисню гетерополіаніону та ОН-групами поверхні. Така додаткова взаємодія, очевидно, і призводить до більш міцного, порівняно з іон-асоціативним, закріплення ГПК на поверхні ЧАС-СГ.

Світлопоглинання ЧАС-СГ та Лг-СГ, оброблених водними розчинами ГПК, зростає пропорційно концентрації Р, Sb та Si у розчині (рис. 7, 8), що було покладено в основу розробки ТСФ методик їх визначення.

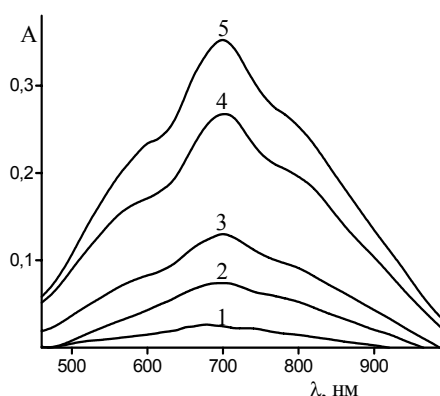


Рис.7. Спектри поглинання ЧАС-СГ обробленого водними розчинами молібдо-стибієвофосфорної ГПК. С(Р), мкмоль/л: 0(1), 0.4(2), 1(3), 3(4), 4(5). $V/m=200$ мл/г; $\ell = 0.1$ см

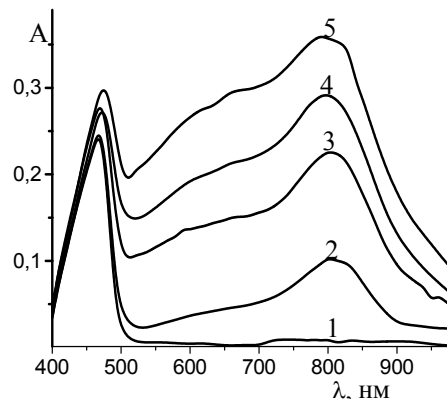


Рис.8. Спектри поглинання Лг-СГ, обробленого водними розчинами молібдо-силіцевої ГПК. С(Si), мкмоль/л: 0 (1), 13 (2), 20 (3), 25 (4), 35 (5); $V/m=130$ мл/г; $\ell = 0.1$ см

Параметри рівнянь градууювальник графіків (ГГ) для визначення фосфору, стибію та силіцію, розраховані межі виявлення (МВ) та інтервали лінійності ГГ наведено в табл. 3. Видно, що як аналітичний відгук поряд із світлопоглинанням сорбенту можуть бути використані такі кольорометричні функції, як загальна колірна відмінність, відмінність за світлотою та насиченістю кольору. Втім, найвища чутливість досягається при вимірюванні світлопоглинання сорбенту методом гетерохроматичної екстраполяції.

Отже, для визначення Р, Sb та Si у формі відновлених ГПК може бути використаний як Лг-СГ, так і ЧАС-СГ. У випадку останнього вилучення ГПК1-ГПК3 є кількісним до $V/m=670$ мл/г. При цьому максимальний коефіцієнт розподілу сягає 66 л/г, а МВ фосфору, силіцію та стибію становлять (мкг/л): 1.7, 5.3, 3 відповідно. При ТСФ та тест-визначенні ≥ 22 та 60 мкг/л фосфору та силіцію відповідно більш доцільним є застосування іммобілізованого Лг з огляду на простоту, екобезпечність процедури його закріплення на КЗ та легкість регенерації модифікованого сорбенту.

Таблиця 3

Метрологічні характеристики та параметри рівнянь ГГ для визначення P(V), Si(IV), Sb(III), аскорбінової кислоти, гідразину, катехоламінів та йодату ($Y=a+bC$, мкмоль/л).

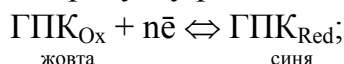
Аналіт	ТР	Y	a	b	R ²	МВ, мкг/л	Інтервал лінійності, мкг/л
P(V)	ЧАС-СГ	ΔA_{700}	$(51\pm 4)10^{-3}$	$(67\pm 2)10^{-3}$	0.998	1.7	1.7 – 124
		ΔE	20±1	9.0±0.6	0.992	3.1	3.1 – 140
		ΔL	6±2	8.4±0.8	0.980	6.6	6.6 – 140
		ΔS	11.5±0.8	5.9±0.3	0.993	3.8	3.8 – 140
	Лг-СГ	ΔA_{710}	$(-104\pm 9)10^{-3}$	$(38\pm 1)10^{-3}$	0.996	22	22 – 490
Si(IV)	ЧАС-СГ	ΔA_{670}	$(64\pm 4)10^{-3}$	$(127\pm 4)10^{-4}$	0.998	5.3	5.3–390
		ΔE	25±1	2.0±0.1	0.993	8.4	8.4–390
		ΔS	10±1	1.5 ±0.2	0.983	11	11–390
	Лг-СГ	ΔA_{800}	$(-10\pm 7)10^{-3}$	$(98\pm 5)10^{-4}$	0.986	60	63–700
Sb(III)	ЧАС-СГ	ΔA_{710}	-	$(96\pm 2)10^{-3}$	0.997	3	10 – 915
Гідразин	ГПК1 _{Ох} -ЧАС-СГ	ΔA_{700}	$(11\pm 5)10^{-3}$	$(9\pm 1)10^{-5}$	0.969	200*	75–1000*
Катехоламін	ГПК4 _{Ох} -ЧАС-СГ	ΔA_{700}	$(111\pm 7)10^{-3}$	$(78\pm 5)10^{-4}$	0.993	2.7*	3–30*
	ГПК4 _{Ох} -Лг-СГ	ΔA_{660}	$(119\pm 5)10^{-3}$	$(35\pm 2)10^{-4}$	0.984	4*	4-20*
Аск	ЧАС-СГ	A_{700}	$(146\pm 6)10^{-3}$	$(187\pm 5)10^{-4}$	0.997	1*	1-30*
	ГПК1 _{Ох} -Лг-СГ	ΔA_{690}	-	$(246\pm 6)10^{-6}$	0.998	15*	15-500*
		ΔE	22.2±0.6	4.4±0.3	0.993	41*	41-500*
		ΔS	-4±1	-4.5±0.5	0.970	67*	67-500*
Йодат	ГПК1 _{Red} -ЧАС-СГ	ΔA_{690}	$(251\pm 1)10^{-3}$	$(-37\pm 1)10^{-5}$	0.998	8*	20-200*

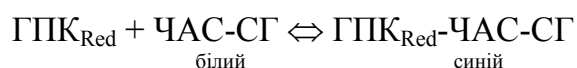
* мкмоль/л; $\Delta A_{\lambda}=A_{\lambda}-A_{995}$; ΔE - загальна колірна відмінність; ΔS – відмінність за насиченістю кольору; ΔL – відмінність за світлотою кольору; ГПК_{Ох} – окиснена ГПК; ГПК_{Red} – відновлена ГПК.

Зі збільшенням вмісту адсорбованої ГПК на поверхні кольори сорбентів змінюються від білого до синього (у випадку ЧАС-СГ) або від жовтого до темно-зеленого (у випадку Лг-СГ), що було покладено в основу розробки кольорових шкал для візуального тест-визначення P в діапазоні концентрації 6.0 – 170 мкг/л (ЧАС-СГ) і 90 – 500 мкг/л (Лг-СГ), а також Si в діапазоні концентрацій 33-840 мкг/л (ЧАС-СГ) і 120–580 мкг/л (Лг-СГ).

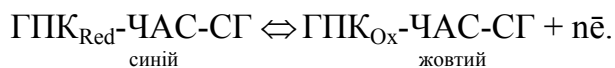
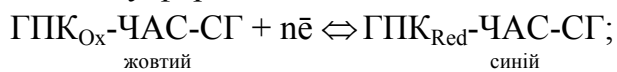
У **четвертому розділі** наведено результати дослідження взаємодії на межі розділу фаз в системах «ЧАС-СГ – відновлена ГПК» та «імобілізований ІА – розчин окисника чи відновника» з метою розробки індикаторних систем для визначення аскорбінової кислоти (Аск), гідразину, катехоламінів та йодату. При цьому перевірено можливість реалізації наступних двох підходів.

Перший підхід передбачає взаємодію відновника з окисненою формою ГПК_{Ох} у розчині з наступним концентруванням продукту реакції на ЧАС-СГ:





Другий підхід базується на реакції на межі розділу фаз «розчин окисника чи відновника – іммобілізована на СГ у формі ІА ГПК»:



Для гетерофазної системи (друга схема) характерним є менша, порівняно з гомогенною, швидкість редокс-реакції. Але цей недолік компенсується вищою вибірковістю за рахунок так званої «кінетичної дискримінації». До того ж, важливою перевагою такої схеми є застосування іммобілізованої ГПК як готової аналітичної форми, що відкриває можливість реалізації методики поза межами лабораторії.

При ТСФ визначенні Аск та гідразину ліпшою аналітичною формою виявилась молібдофосфорна ГПК (ГПК1) через задовільні стійкісні характеристики, доступність реагентів та простоту одержання у розчині. При розробці методик було реалізовано обидва підходи: взаємодія Аск з наступним вилученням відновленої ГПК ЧАС-СГ і взаємодія на поверхні розділу фаз «іммобілізований ІА Лг з ГПК1 – розчин Аск». Відновлена аскорбіною кислотою ГПК1 кількісно вилучається ЧАС-СГ з водного розчину в кислому середовищі. У випадку Лг-СГ ступінь вилучення не перевищує 80 %, оскільки взаємодія на межі розділу фаз супроводжується частковою десорбцією модифікатора.

Редокс-реакція між ГПК та катехоламінами (адреналіном (Адр) та дофаміном (Доф)), відбувається у лужному середовищі. З огляду на це, для їх визначення обрали більш стійку за таких умов різнолігандну молібдовольфрамфосфорну ГПК (ГПК4), так званий реактив Фоліна. Втім, вилучення продукту відновлення за таких умов не є кількісним, що пов'язано з електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених О-груп поверхні та гетерополіаніону. З огляду на цей факт для визначення зазначених відновників було застосовано гетерофазну схему аналізу.

Взаємодія гідразину з ГПК у кислому середовищі відбувається повільно, а протікання побічної реакції відновлення молібдату, який присутній у реакційному середовищі у значному надлишку, негативно впливає на відтворюваність аналітичного відгуку. У лужному середовищі окиснені форми монолігандних ГПК малостійкі, а різнолігандна ГПК4 повільно взаємодіє з гідрaziном. Більш стійкою в широкому інтервалі рН розчину виявилась іммобілізована у формі ІА ГПК1. З огляду на це при розробці методик ТСФ і тест-визначення гідразину було реалізовано схему, що ґрунтується на гетерофазній взаємодії іммобілізованої ГПК1 з розчином аналіту.

Для ТСФ визначення йодату було запропоновано індикаторну систему на основі гетерофазної системи «іммобілізований ІА ЧАС1 з відновленою ГПК1 - розчин йодату». Оптимальні умови визначення Аск, гідразину, катехоламінів та йодату наведено в табл. 4. За цих умов світлопоглинання іммобілізованих ІА, оброблених розчинами окисників та відновників, а також ЧАС-СГ, обробленого розчинами ГПК у присутності відновників, зростає пропорційно вмісту аналіту (рис. 9, 10). Рівняння відповідних градувальних графіків, а також розраховані значення МВ наведено у табл. 3.

Оптимальні умови визначення аскорбінової кислоти, гідразину, катехоламінів та йодату з використанням розроблених методик

Аналіт	Сорбент	pH (C(H ₂ SO ₄), моль/л)	λ_{max} , нм	Час контакту фаз, хв
Аск	ЧАС-СГ	(0.2 – 0.4)	700	7.0
	ГПК1 _{Оx} -ЛГ-СГ	2.5–4.0	690	10.0
Гідразин	ГПК1 _{Оx} -ЧАС-СГ	9.1 – 9.3	700	10.0
Катехоламін	ЧАС-СГ	9.4 – 9.6	710	10.0
	ГПК4 _{Оx} -ЧАС-СГ	9.4 – 9.6	700	5.0
	ГПК4 _{Оx} -ЛГ-СГ	9.4 – 9.6	660	5.0
Йодат	ГПК1 _{Red} -ЧАС-СГ	(0.03–0.07)	690	5.0

Видно, що як і у випадку гетероатомів, як аналітичний відгук можуть бути використані кольориметричні функції. Зміна кольорів сорбентів від жовтого до синього (у випадку ЧАС1) та від жовтого до зеленого (у випадку ЛГ) була покладена в основу розробки тест-шкал для напівкількісного визначення обраних аналітів.

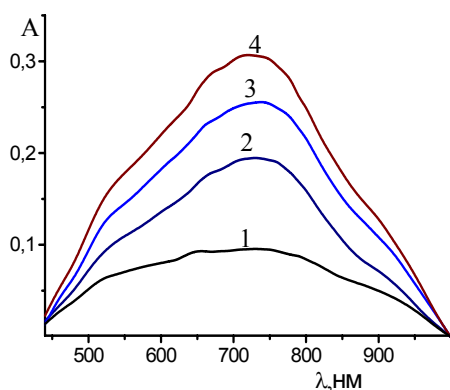


Рис. 9. Спектри світлопоглинання ЧАС-СГ, обробленого розчинами ГПК4 у присутності Адр. С(Адр), мкмоль/л: 0 (1), 2.0 (2), 3.0 (3), 4.0(4). pH=9.5; V/m=100 мл/г

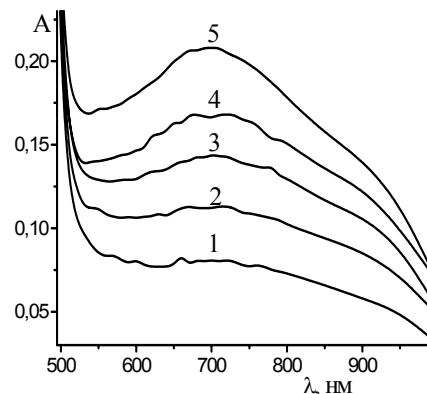


Рис. 10. Спектри світлопоглинання ГПК1_{Оx}-ЛГ-СГ, обробленого розчинами Аск. С(Аск), ммоль/л: 0 (1), 0.4 (2), 1.0 (3), 2.0 (4), 4 (5); pH=3.5; V/m=10 мл/г

У п'ятому розділі наведено метрологічні характеристики розроблених гібридних та комбінованих спектроскопічних і тест-методик, а також результати їх апробації на різноманітних об'єктах. Узгодженість результатів визначення вмісту фосфору, силіцію та гідразину в природних об'єктах, катехоламінів - у фармпрепаратах і сечі, а також Аск і йодату – в продуктах харчування (табл. 5, 6) з оголошеним вмістом чи результатами, одержаними за допомогою арбітражних методик, свідчать про задовільну правильність та повторюваність результатів розроблених методик.

Запропоновані комбіновані спектроскопічні і тест-методики визначення фосфору та силіцію за чутливістю переважають кращі спектрофотометричні аналоги, в тому числі і з використанням екстракційного та сорбційного концентрування. Завдяки стабілізації ГПК поверхнею СГ, концентруванню продуктів реакції у фазі сорбенту та детектуванню аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату досягається краща відтворюваність та вища чутливість визначення. Ще одним позитивним наслідком такого підходу є зростання вибіркової методик визначення Si(IV) щодо P(V) та As(V), а P(V) - щодо Si(IV). Методика визначення стибію у формі різнолігандної ГПК вигідно

відрізняється від екстракційно-спектрофотометричних аналогів вищою чутливістю, екобезпечністю та експресністю.

Таблиця 5

Результати визначення силіцію та співіснуючих форм фосфору в природних водах із застосуванням розроблених ТСФ (I) і тест- (II), а також арбітражних (III) методик. (n=5 (I, III), 10 (II), P=0.95)

Аналіт	Тип води	Вміст, мкг/л, * мг/л		
		I	II	III
Ортофосфат	Озерна	14.6 ± 0.9	12 ± 3	< 42
Поліфосфати та етери фосфорної кислоти	Озерна (м.Київ, озеро «Сонячне»)	39 ± 2	31 ± 6	< 42
«Загальний фосфор»	Озерна (м.Київ, озеро «Сонячне»)	0.170 ± 0.01*	0.160 ± 0.04*	0.167±0.09*
Ортофосфат	Колодязна	33 ± 2	31 ± 6	< 42
Ортосилікат	Озерна (м.Київ, озеро «Дедорівка»)	4.9 ± 0.1	-	5.4 ± 0.3
	Мінеральна «Знаменівська»	69±3	67±16	70±4
	Мінеральна «Моршинська»	33±1	36±7	35±2

Таблиця 6

Результати визначення аскорбінової кислоти, катехоламінів, гідразину та йодату в об'єктах різних типів. (n=5 (ТСФ), 10 (тест), P=0.95)

Аналіт	Об'єкт аналізу	ТР	Вміст, г/л, *мкг/г, **мкмоль/л, ***10 ⁻⁴ %	
			ТСФ (BT)	Оголошений (введено)
Аск	Ананасовий сік	ГПК1 _{Ох} -Лг-СГ	0.147±0.006 (0.145±0.025)	0.150
	Апельсиновий сік		1.90±0.08 (1.7±0.3)	1.80±0.07****
Гідразин	Грунт	ГПК1 _{Ох} -ЧАС-СГ	205±4* (190±30)*	(200)*
Адр	«Адреналіну гідротартрат», ТМ «Дарниця»	ГПК4 _{Ох} -ЧАС-СГ	1.7 ± 0.1	1.8
	«Адреналіну гідротартрат», ТМ «Дарниця» (не дотримані умови зберігання)		1.1±0.1	1.8
Доф	«Дофаміну гідротартрат», ТМ «Дарниця»		5.2±0.4	5.0
∑ катехоламінів	Сеча		6.7±0.3**	–
Йодат	Сіль кухонна кам'яна (ТОВ «Ортокрот»)	ГПК1 _{Red} -ЧАС-СГ	39±1***	45±15***

**** знайдено арбітражним методом (потенціометричне титрування)

Запропоновані методики визначення Аск, порівняно зі спектрофотометричними та ТСФ аналогами, є більш вибірковими щодо сульфїту та глюкози, що робить їх перспективними для аналізу фруктових соків. Методика тест-визначення йодату в харчових продуктах при чутливості на рівні електрохімічних та спектрофотометричних методик є значно дешевшою, простою та експресною. Основною перевагою тест-методики визначення гїдразину в ґрунті є відсутність потреби у зберіганні і транспортуванні нестійкого в часі і на повітрі аналіту через можливість проведення аналізу безпосередньо на місці відбору проби.

Візуальна тест-методика визначення катехоламінів у сечі є першою розробкою такого плану в світі. Вона не поступається за чутливістю кращим люмінесцентним методикам та придатна для експресного контролю суми катехоламінів у сечі за умов клінічної лабораторії.

Загалом, розроблені ТР характеризуються високими стійкісними характеристиками, а методики на їхній основі придатні для проведення не лише інструментального, а й позалабораторного аналізу, оскільки є експресними, простими у виконанні і не потребують використання складного обладнання та залучення висококваліфікованого персоналу.

ВИСНОВКИ

1. Показано можливість адсорбційного вилучення та концентрування окиснених та відновлених форм молібденових одно- та різнолігандних ГПК силікагелями, модифікованими ЧАС аліфатичної та гетероциклічної природи. Спектроскопічними методами встановлено, що міцне закріплення ГПК на модифікованій поверхні обумовлене не лише іон-асоціативним механізмом вилучення, а й взаємодією гетерополіаніону з активними групами немодифікованої поверхні кремнезему.
2. Встановлено, що для іммобілізації ГПК ліпшими, порівняно з широкопористими та непоруватими кремнеземами, є мезопористі силікагелі. За здатністю вилучати ГПК з розбавлених водних розчинів іммобілізовані водорозчинні гетероциклічні ЧАС поступаються аліфатичним. Іммобілізація ГПК на кремнеземній матриці супроводжується стабілізацією реагенту, що сприяє поліпшенню метрологічних характеристик твердофазних реагентів на їхній основі.
3. Доведено, що ліпшою аналітичною формою для комбінованого спектроскопічного і тест-визначення фосфору та стибію є відновлена різнолігандна молібдосибієвофосфорна ГПК. Для ТСФ і тест-визначення силіцію оптимальною аналітичною формою з точки зору стійкості, простоти отримання у розчині та сорбційної здатності виявилась відновлена молібдосиліцієва ГПК. Світлопоглинання концентратів у тонкому шарі зростає пропорційно вмісту фосфору, стибію та силіцію в розчині, що покладено в основу сорбційно-спектроскопічного визначення аналітів. Застосування розроблених ТСФ методик призводить до підвищення чутливості та поліпшення відтворюваності результатів аналізу, що досягається завдяки трьом чинникам: стабілізації ГПК на поверхні КЗ у формі ІА з аліфатичною ЧАС, концентруванню продуктів реакції у фазі сорбенту та вимірюванню аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату.
4. Встановлено, що ГПК, адсорбційно закріплені на силікагелі у формі іонних асоціатів,

не втрачають здатності до окисно-відновної взаємодії і є ефективними аналітичними формами для визначення окисників та відновників. Показано, що для відновників, які взаємодіють з ГПК у кислому середовищі, індикаторна реакція може бути реалізована двома способами. Перший передбачає відновлення ГПК у розчині з наступним вилученням і концентруванням продукту ЧАС-СГ. Другий ґрунтується на гетерофазній взаємодії аналіту з ГПК, іммобілізованою на КЗ у формі ІА. Для визначення відновників, що взаємодіють з ГПК у лужному середовищі, а також окисників, ефективнішою є гетерофазна індикаторна система з використанням як ТР іммобілізованого ІА окисненої чи відновленої ГПК відповідно. Важливою перевагою такого підходу є більша вибірковість реакції та можливість проведення аналізу поза межами лабораторії завдяки застосуванню готової аналітичної форми ГПК.

5. Розроблені методики сорбційно-спектрофотометричного й тест-визначення фосфору (МВ=1.7 мкг/л) та силіцію (МВ=5.3 мкг/л) переважають відомі аналоги за чутливістю, вибірковістю та відтворюваністю і придатні для визначення співіснуючих форм елементів в природних водах. Методики твердофазно-спектрофотометричного і тест-визначення аскорбінової кислоти (МВ=1 мкмоль/л) та йодату (МВ=8 мкмоль/л) у продуктах харчування характеризуються експресністю і простою виконання. Методика тест-визначення гідразину (МВ=0.2 ммоль/л) характеризується низьким впливом з боку розчинних компонентів ґрунтів і придатна для застосування безпосередньо на місці пробовідбору. Тест-методика визначення суми катехоламінів у сечі (МВ=2.7 мкмоль/л) не має аналогів у світовій літературі. Методика може бути застосована в клінічному аналізі для проведення експрес-оцінки вмісту катехоламінів в біологічних рідинах.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. О.А. Запорожець, Л.С. Іванько, **І.А. Качан**. Твердофазний реагент на основі молібдофосфорної гетерополікислоти для сорбційно-спектроскопічного визначення аскорбінової кислоти // Вопросы химии и химической технологии. - №1, 2005. - С. 9-13. (*Особистий внесок автора*: проведення експериментальних досліджень щодо розробки та апробації твердофазного реагенту для сорбційно-спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках, участь в обговоренні результатів дослідження та написанні статті.)
2. **Качан І.А.**, Іванько Л.С., Запорожець О.А. Визначення органічних відновників іммобілізованою на силікагелі фосфорномолібденовою гетерополікислотою // Магістеріум, вип. 24. - 2006. - С. 51-53. (*Особистий внесок автора*: оптимізація умов іммобілізації сафраніну Т, люцигеніну та молібдофосфорної ГПК на немодифікованому та модифікованих силікагелях відповідно, дослідження гетерофазної окисно-відновної реакції іммобілізованої ГПК з органічними відновниками у розчині, участь в обговоренні результатів дослідження та написанні статті.)
3. **І.А. Качан**, О.А. Запорожець, Л.С. Зинько, А.А. Коваль. Твердофазноспектрофотометрическое определение восстановителей в растворе по реакции образования «синей» гетерополикислоты // Методы и объекты химического анализа. - 2006. - Т.1, № 2. - С. 127–131. (*Особистий внесок автора*: оптимізація умов твердофазно-спектрофотометричного визначення відновників органічної та неорганічної природи за реакцією відновлення молібдофосфорної ГПК, участь в обговоренні результатів дослідження та написанні статті.)

4. О.А. Запорожець, Л.С. Зінько, **І.А. Качан**. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде // Журнал аналитической химии. - 2007. – Т.62, № 12. – С.1271–1275. (*Особистий внесок автора*: розробка твердофазного реагенту та умов сорбційно-спектрофотометричного визначення фосфату, співіснуючих форм фосфору у природній воді, участь в обговоренні результатів дослідження та написанні статті.)
5. О.А. Запорожець, **І.А. Качан**, Л.С. Зінько, Ю.П. Євлаш, С.І. Левченко. Твердофазні аналітичні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах гетерополікіслот та їх іонних асоціатів // Вісник Харківського національного університету. Хімія. вип. 15(38). - 2007. - № 770 - С. 155-162. (*Особистий внесок автора*: дослідження сорбції окиснених та відновлених форм ГПК фосфору і силіцію кремнеземами, функціоналізованими ЧАС, розробка на цій основі методик твердофазно-спектрофотометричного й тест-визначення P(V), Si(IV), Sb(III), гідразину, аскорбінової кислоти та адреналіну, участь в обговоренні результатів дослідження та написанні статті.)
6. Метод сорбційно-спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти: Пат. №19302. Україна. МПК8 G 01 N 21/31 A 61 K 31/375. О.А. Запорожець, Л.С. Зінько, **І.А. Качан**. – № u 2006 06113; заявлено 02.06.2006; надр. 15.12.2006; Бюл. №12. - 8 с. (*Особистий внесок автора*: проведення експериментальних досліджень та підготовка опису винаходу).
7. Спосіб тестового визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках: Пат. №19303. Україна. МПК8 G 01 N 33/02 C 07 D 307/62. О.А. Запорожець, Л.С. Зінько, **І.А. Качан**. – № u 2006 06114; заявлено 02.06.2006; надр. 15.12.2006; Бюл. №12. - 4 с. (*Особистий внесок автора*: проведення експериментальних досліджень та підготовка опису винаходу).
8. Л.С. Іванько, **І.А. Качан**, О.А. Єгоров, О.А. Запорожець. Нова аналітична форма сафраніну-Г // Тези доп. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2003. - С.7-8.
9. **І.А. Качан**, О.А. Запорожець, Л.С. Іванько. Контроль вмісту аскорбінової кислоти у соках твердофазним реагентом на основі іммобілізованої гетерополікіслоти // Тези доп. 71-ї Наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів. - Київ. - 2005. - С. 80.
10. **І.А. Качан**, Л.С. Іванько, О.А. Запорожець. Використання іммобілізованої на кремнеземі молібдофосфорної гетерополікіслоти для контролю вмісту вітаміну С у напоях // Тези доп. Міжнародної науково-практичної конференції «Екотрофологія. Сучасні проблеми». - Біла Церква. - 2005. - С. 205-206.
11. **Kachan I.A**, Ivanko L.S., Zaporozhets O.A. The interaction of immobilized on silica gel quaternary ammonium salts of different nature with molybdophosphoric heteropolyacid // The III joint scientific conference in chemistry Kyiv national Taras Shevchenko University and Paule Sabatier University (Toluese). - Kyiv (Ukraine). - 2005. - P. 88.
12. Zaporozhets O.A, Ivanko L.S, **Kachan I.A.**, Egorov O.A, Roschina M.O. The solid-phase reagents for the determination of phosphorus and organic reductants // International conference «Analytical chemistry and chemical analysis» (Devoted to centenary of Anatoly Babko). – Kyiv. - 2005. - P. 60.
13. **І.А. Качан**, А.В. Шемет. Контроль вмісту вітамінів у продуктах харчування. // Тези доп. 72-ї Наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів. – Київ. - 2006. - С. 87.
14. О.А. Запорожець, Л.С. Іванько, **І.А. Качан**, О.А. Єгоров. Контроль рівня забруднення об'єктів довкілля фосфоровмісними добривами та отрутохімікатами // Тези доп. 72-ї Наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів. - Київ - 2006. - С. 80-81.

15. **Качан І.А.** Імобілізовані на кремнеземі гетерополікислоти – твердофазні реагенти для сорбційно-спектроскопічного й тест-визначення Р, Si, Sb та органічних відновників // Тези доп. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2006. - С. 242.
16. **Качан І.А.**, Коваль О.О., Іванько Л.С., Запорожець О.А. Твердофазний реагент на основі молібдофосфорної гетерополікислоти для визначення гідразину та його похідних // Тези доп. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2006. - С. 243.
17. **Качан І.А.**, Левченко С.І., Іванько Л.С., Запорожець О.А. Сорбційно-спектроскопічне визначення адреналіну іммобілізованою на кремнеземі молібдовольфрамфосфорною гетерополікислотою // Тези доп. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2006. - С. 246.
18. **Качан І.А.**, Євлаш Ю.П., Іванько Л.С., Запорожець О.А. Сорбційне концентрування силіцію у формі молібдосиліцієвої ГПК на функціоналізованому ЧАС кремнеземі // Тези доп. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2006. - С. 237.
19. С.І. Левченко, **І.А. Качан**, Л.С. Зінко, О.А. Запорожець. Твердофазний реагент для сорбційно-спектрофотометричного визначення катехоламінів в фармпрепаратах та біологічних рідинах // Тези доп. 73-ї Наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів. - Київ. - 2007. - С. 112.
20. **І.А. Качан**, Ю.П. Євлаш, Л.С. Зінко, О.А. Запорожець. Новий твердофазний реагент на основі модифікованого кремнезему для визначення силіцію у природних водах // Тези доп. 73-ї Наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів. - Київ - 2007. - С. 112.
21. Євлаш Ю.П., **Качан І.А.**, Зінко Л.С., Запорожець О.А. Твердофазно-спектрофотометричне й тест-визначення силіцію у природних водах // Тези доп. VIII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2007. - С. 159.
22. Левченко С.І., **Качан І.А.**, Зінко Л.С., Запорожець О.А. Тест-системи для контролю вмісту катехоламінів на основі реактиву Фоліна // Тези доп. VIII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». - Київ. - 2007. - С. 166.
23. **Качан І.А.**, Зінко Л.С., Запорожець О.А., Левченко С.І., Євлаш Ю.П. Твердофазні аналітичні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах гетерополікислот та їх іонних асоціатів // Тези доп. Сесії наукової ради НАНУ з проблеми «Аналітична хімія». - Харків. - 2007. - С. 27.
24. О.А. Zaporozhets, **I.A. Kachan**, L.S. Zinko, J.P. Evlash, S.I. Levchenko. Indicator systems for optical Sensors for determination of P, Si, Sb and bioactive substances // XI-th International seminar on Inclusion compounds ISIC-11. Kiev (Ukraine). - 2007. - P. 171.
25. О.А.Zaporozhets, **I.A.Kachan**, L.S.Zinko, J.G.Evlash. Sorption-spectrophotometric and visual-test determination of silicate in natural waters // The IV joint scientific conference in chemistry Kyiv national Taras Shevchenko University and Paule Sabatier University (Toluese). - Toluese (France). - 2007. - P. 14.
26. О.А. Zaporozhets, **I.A. Kachan**, L.S. Zinko, S.I. Levchenko. Solid-phase spectrophotometric and visual-test determination of catecholamines in urine // The IV joint scientific conference in chemistry Kyiv national Taras Shevchenko University and Paule Sabatier University (Toluese). – Toluese (France). - 2007. - P. 1

Качан І.А. Імобілізовані на кремнеземі іонні асоціати молібденових гетерополікислот – нові аналітичні форми для визначення P, Si, Sb, окисників та відновників – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 - аналітична хімія. - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2008.

Дисертаційна робота присвячена розробці твердофазних реагентів на основі кремнеземів, функціоналізованих четвертинними амонієвими солями алифатичної та гетероциклічної природи, придатних для сорбційного концентрування окиснених та відновлених форм гетерополікислот фосфору і силіцію, з метою наступного твердофазно-спектрофотометричного й тест-визначення P, Si, Sb, а також деяких окисників та відновників, зокрема, гідразину, аскорбінової кислоти, адреналіну, дофаміну та йодату. Досліджено та оптимізовано умови вилучення ГПК з водного розчину модифікованими четвертинними амонієвими солями кремнеземами та вивчено природу міжфазної взаємодії з використанням методів УФ/Вид-, ІЧ-, спектроскопії дифузного відбиття та твердофазної спектрофотометрії. Доведено участь активних груп поверхні кремнезему у закріпленні ГПК. Встановлено, що іммобілізація ГПК на кремнеземній матриці у формі іонного асоціату супроводжується стабілізацією реагенту, що сприяє поліпшенню метрологічних характеристик методик визначення елементів, які утворюють ГПК. Показано, що іммобілізовані на кремнеземі у формі іонних асоціатів ГПК є ефективними гетерофазними редокс-реагентами для визначення окисників та відновників. Розроблено методики сорбційно-спектрофотометричного й тест-визначення мікрокількостей P, Sb, Si, гідразину, аскорбінової кислоти, адреналіну, дофаміну та йодату. Метрологічні характеристики методик перевірені при аналізі модельних розчинів та успішно апробовані при аналізі реальних зразків.

Ключові слова: модифіковані кремнеземи, гетерополікислоти, четвертинні амонієві солі, твердофазна спектрофотометрія, тест-визначення, фосфор, силіцій, стибій, гідразин, аскорбінова кислота, катехоламіни, йодат.

Качан И.А. Имобилизованные на кремнеземе ионные ассоциаты молибденовых гетерополикислот – новые аналитические формы для определения P, Si, Sb, окислителей и восстановителей. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2008.

Диссертационная работа посвящена разработке твердофазных реагентов на основе кремнеземов, функционализированных четвертичными аммониевыми солями алифатической и гетероциклической природы, пригодных для сорбционного концентрирования окисленных и восстановленных форм гетерополикислот фосфора и кремния, с целью последующего твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения P(V), Si(IV), Sb(III), а также некоторых окислителей и восстановителей, в частности гидразина, аскорбиновой кислоты, адреналина, дофамина и йодата.

Исследованы и оптимизированы условия извлечения ГПК из водного раствора модифицированными кремнеземами и изучена природа межфазного взаимодействия с использованием методов УФ/Вид-, ИК-, твердофазной спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Спектроскопическими методами доказано участие поверхностных групп кремнезема в закреплении ГПК. Показано, что извлечение ГПК иммобилизованными алифатическими ЧАС обусловлено образованием на поверхности сорбентов ионных ассоциатов состава ЧАС:ГПК=3:1. Установлено, что иммобилизация ГПК на кремнеземной матрице в форме ионного ассоциата сопровождается стабилизацией реагента, что способствует улучшению метрологических характеристик методик определения элементов, которые образуют ГПК.

На основе проведенных исследований оптимизированы условия извлечения ГПК иммобилизованными ЧАС и разработаны на этой основе чувствительные и избирательные методики сорбционно-спектрофотометрического и тест-определения микроколичеств P, Si и Sb. Метрологические характеристики методик проверены при анализе модельных растворов и природных вод.

Показано, что ГПК, адсорбционно закрепленные на силикагеле в форме ионных ассоциатов с ЧАС, не теряют способности к окислительно-восстановительному взаимодействию и являются эффективными аналитическими формами для определения окислителей и восстановителей. Для определения восстановителей в работе реализованы два подхода, которые основаны на проведении окислительно-восстановительной реакции между ГПК и аналитом в гомогенной и гетерофазной системах. На основе полученных результатов предложены твердофазно-спектрофотометрические и тест-методики определения аскорбиновой кислоты и иодата в продуктах питания, гидразина в грунте и катехоламинов в биологических жидкостях. Методики определения суммы катехоламинов в моче не имеют аналогов в мировой литературе. Разработанные методики апробированы при анализе стандартных растворов, продуктов питания, фармацевтических препаратов и биологических жидкостей.

Ключевые слова: модифицированные кремнеземы, гетерополикислоты, четвертичные аммониевые соли, твердофазная спектрофотометрия, тест-определение, фосфор, кремний, сурьма, гидразин, аскорбиновая кислота, катехоламины, иодат.

Kachan I.A. Ion associates of molybdc heteropoly acids immobilized onto silica as new analytic forms for the determination of P, Si, Sb, oxidants and reductants. - The manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.02 - analytical chemistry - Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2008.

The dissertation is devoted to the elaboration of the solid-phase reagents on the base of silica gel modified with quaternary ammonium salts of aliphatic and heterocyclic nature suitable for adsorption preconcentration of oxidized and reduced forms of phosphoric and silicic heteropoly acids for solid-phase and test-determination of P, Si, Sb and some oxidants and reductants as ascorbic acid, adrenaline, dopamine, hydrazine and iodate. The conditions of heteropoly acids recovery with immobilized quaternary ammonium salts have been studied and optimized. The nature of heterophase interaction was investigated with UV/Vis-, IR-, diffuse reflectance and solid-phase spectroscopy methods. The active

groups of silica surface are proved to participate in heteropoly acid grafting. It was found that the immobilization of heteropoly acids in the form of ion associate is accompanied with the reagent stabilization. It causes the improving of the chemico-analytical characteristics of the methods of determination of elements able to form heteropoly acids. It was shown that heteropoly acids fixed in the form of ion associates are the effective redox reagents for determination of oxidants and reductants. The conditions of sorption-spectroscopic and test-determination of P, Sb, Si, hydrazine, ascorbic acid, epinephrine, dopamine and iodate at ppb levels were worked out. Metrological characteristics of the methods proposed were tested in the analysis of model solutions and successfully applied for analysis of real objects.

Key words: modified silica, heteropoly acids, quaternary ammonium salts, solid-phase spectroscopy, test-determination, phosphorus, silicon, antimony, hydrazine, ascorbic acid, catecholamines, iodate.

Підписано до друку 07.05.2008. Формат 60×84^{1/16}

Папір офсетний. Друк офсетний.

Наклад 100. Ум. друк. арк. 0.9

Зам. № _____

Надруковано в Національному університеті державної податкової служби України.
08201, Київська область, м. Ірпінь, вул. К. Маркса, 31