

КІЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

О.А. ЗАПОРОЖЕЦЬ

**КОМБІНОВАНІ
СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ВІЗУАЛЬНІ
ТЕСТ-МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
вибраних розділів спецкурсу
"ФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМИНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ"
для студентів хімічного факультету**



Рецензенти:
канд. хім. наук С.А. Куліченко,
канд. хім. наук О.Ю. Наджафова

ІІБОКНН

Рекомендовано вченою радою хімічного факультету
(протокол № 2 від 20 вересня 2004 року)

Запорожець О.А.

Комбіновані спектроскопічні та візуальні тест-методи аналізу : Конспект лекцій вибраних розділів спецкурсу "Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу" для студентів хімічного факультету. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2005. – 40 с.

Навчальне видання

ЗАПОРОЖЕЦЬ Ольга Антонівна

КОМБІНОВАНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ВІЗУАЛЬНІ ТЕСТ-МЕТОДИ АНАЛІЗУ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
вибраних розділів спецкурсу
"ФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ"
для студентів хімічного факультету

Редактор Т.П.Гуз
Комп'ютерна верстка Л.П.Шевченко

ЗПО

ІТОФ

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Підписано до друку 10.10.05. Формат 60x84^{1/16}. Вид. № 632. Гарнітура Arial. Папір офсетний.
Друк офсетний. Наклад 300. Ум. друк. арк. 2,33. Обл.-вид. арк. 3,2. Зам. № 25-2912.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
01601, Київ, б-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43.
телефон (38044) 239 3222; (38044) 239 3172; (38044) 239 3158; факс (38044) 239 3128.
E-mail: vydav_polygraph@univ.kiev.ua
[www : http://vpc.univ.kiev.ua](http://vpc.univ.kiev.ua)
Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02.

© О.А. Запорожець, 2005

ЗМІСТ

Список скорочень	4
Вступ	5
ТЕМА 1. СПОСОБИ НЕКОВАЛЕНТНОЇ ІММОБІЛІЗАЦІЇ АНАЛІТИЧНИХ РЕАГЕНТІВ НА КРЕМНЕЗЕМНИХ СОРБЕНТАХ	7
1.1. Іммобілізації органічних реагентів	7
1.1.1. Імпрегнування кремнеземів розчинами комплексоутворюючих лігандів	7
1.1.2. Модифікація кремнеземів адсорбцією аналітичних реагентів з полярних аprotонних і протонодонорних розчинників	8
1.1.3. Модифікація нефункціоналізованих кремнеземів адсорбцією аналітичних реагентів з неполярних аprotонних розчинників і їхніх сумішей	9
1.1.4. Іммобілізація комплексоутворюючих органічних реагентів на обернено-фазових силікагелях та внутрішній гідрофобній поверхні кварцевих капілярних колонок	10
1.1.5. Модифікація аналітичними реагентами ксерогелей кремнієвої кислоти	11
1.2. Іммобілізація неорганічних реагентів	12
ТЕМА 2. ЗАСТОСУВАННЯ НЕКОВАЛЕНТНОЇ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМАХ РЕАГЕНТІВ В АНАЛІЗІ	13
2.1. Способи вимірювання аналітичного відгуку	13
2.1.1. Спектроскопія дифузного відбиття	14
2.1.2. Твердофазна спектрофотометрія	19
2.1.3. Колъюрометрія	21
2.2. Принципи, що лежать в основі аналітичного застосування нековалентно іммобілізованих на кремнеземах органічних реагентів	24
2.2.1. Аміni і четвертиннi амонiєvi солi алiфатичнoї тa гетeroцикличнoї природi	25
2.2.2. Макроциклiчнi лiгандi	27
2.2.3. N, O-реагенти	28
2.2.4. S, N- i S-реагенти	29
2.2.5. Оксигенвмiснi реагенти	31
2.2.6. Окисно-вiдновнi iндикатори	32
2.2.7. Водоростi	33
2.2.8. Неорганiчнi реагенти	33
2.3. Приклади комбiнованого спектроскопiчного ї тест-визначення речовин у водi	34
Питання для самоконтролю	36
Список рекомендованої лiтератури	37
Додаток	38

Список скорочень

- Аліз – 1,2-дигідроксіантрахіон (алізарин)
 СуТААВ – комплекс Cu(II) з тетрабензо[b,f,j,n][1,5,9,13]-тетраазобіциклогексадеціном
 H₂Dz – дитизон
 R – коефіцієнт дифузного відбиття
 АПАР – аніонні поверхнево-активні речовини
 Аск – аскорбінова кислота
 ББТ – бромбензтіазо
 ВТ – візуальний тест- метод
 ДДТК₂Су – діетилдітіокарбамінат купруму
 ДЕФДА – N,N-дієтил-п-фенілендіамін
 ДМАБР – 5-(4-диметиламінобензиліден)роданін
 ДФКид – діфенікарбазид
 ДФКон – діфенікарбазон
 ДХІФ – 2,6-дихлоріндофенол
 ДЦГ18К6 – цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6
 ЗБ – зелений Біндшедлера
 КГ – ксерогель кремнієвої кислоти
 КЗ – аморфні високодисперсні кремнеземи
 КО – ксиленоловий оранжевий
 МГ⁺I₃ – іонний асоціат метиленового блакитного з аніоном трийодида
 МО – метиловий оранжевий
 НН – 1-нітрозо-2-нафтол
 Ох – 8-оксихінолін
 ПАН – 1-(2-піридилазо)-2-нафтол
 ПАР – піридиназорезорцин
 Пікр – натрію пікрат
 СГ – силікагель
 СГ-16 – діасорб C₁₆
 СГ-SO₃H – діасорб SO₃H
 СГ-ТА – діасорб тетраметиламоній
 СГ-Ф – діасорб Феніл
 СДВ – спектроскопія дифузного відбиття
 СЛ – silpearl
 Сх – силохром
 ТАН – 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол
 ТАР – 4-(2-тіазолілазо)-резорцин
 ТКМ – тіокетон Міхлера або 4,4'-Біс-(диметиламіно)то бензо фенон
 ТР – твердофазний реагент
 ТСФ – твердофазна спектрофотометрія
 Фен – 1,10-фенантролін
 Фл – флуоресцеїн
 ЧАС – солі четвертинних амонієвих основ
 ЧАС1 – дидециламіноетил-β-тридециламонію йодид
 ЧАС2 – N-метил-N,N,N',N'-пентадецилпітилдіамонію дийодид
 ЧАС3 – гексадецилгексасетилдіамонію дийодид
 ЧАС4 – тетраетиламонію бромід
 ЧАС5 – тринонілолоктадециламонію хлорид –
 ФАУ – функціонально-аналітичне уgrupовання

ВСТУП

Останнім часом усе більшого значення в аналітичній практиці набувають т. зв. твердофазні реагенти (TP), отримані, як правило, іммобілізацією аналітичних реагентів на матрицях різної природи. Зростання інтересу до реагентів такого типу обумовлено їх високою чутливістю, вибірковістю, екологічною безпечністю та придатністю для застосування безпосередньо на місці відбору проби. Відомі на сьогодні TP можна розділити на чотири основні групи: реагенти на основі неорганічних оксидів та солей; органічних полімерів, що містять юнообмінні або комплексоутворюючі групи; на основі неорганічних і органічних сорбентів, модифікованих аналітичними реагентами та композиційні матеріали на їхній основі. Найбільший інтерес з погляду аналітичної практики викликають модифіковані високо-дисперсні кремнеземи (КЗ), що обумовлено такими їх специфічними властивостями як висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги (у випадку широк- та мезопоруватих носіїв), відсутність набухання, термічна та хімічна стійкість. Висока чутливість TP досягається завдяки поєднанню операцій концентрування і розділення визначуваних речовин з наступним їх детектуванням безпосередньо у фазі сорбенту спектроскопічними методами, зокрема методом молекулярної спектроскопії. Це дає змогу на кілька порядків знизити межу виявлення (МВ) речовин, підвищити експресність та екобезпечність аналізу. Такі методи є незамінними при проведенні екоаналізу, оскільки в умовах гетерогенної реакції TP практично не впливають на стан хімічної рівноваги у досліджуваній системі.

Модифікацію кремнеземної матриці здійснюють шляхом ковалентного прищеплення, імпрегнування та адсорбції органічних реагентів. Сорбенти, отримані шляхом імпрегнування аналітичних реагентів, не засобують достатньої відтворюваності результатів аналізу внаслідок часткового вимивання R з поверхні. Синтетичний спосіб модифікації КЗ більш складний та трудомісткий. Найпростішим і водночас найефективнішим є адсорбційне закріplення. Іммобілізація різних класів R на поверхні силікагелів у такий спосіб дозволяє отримати широкий спектр нових TP, які в найбільшій мірі відповідають вимогам, що висуваються до методів екоаналітичного моніторингу довкілля.

Класифікація модифікованих сорбентів. Модифіковані сорбенти можуть бути класифіковані за типом носія або за типом модифікатора. Як модифікатори найбільшого поширення набули комплексоутворюючі органічні реагенти та їхні комплексні сполуки, мінеральні кислоти (гетерополікислоти, ГПК) та їхні солі, а також природні сполуки і, навіть, мікроорганізми.

Як носії використовують матриці різної природи: активоване, окиснене, природне та синтетичне вугілля; юнообмінні смоли; пінополіуретани (ППУ) та інші полімерні матриці; сорбенти на основі целюлози; матеріали декстранового типу; полімерні мембрани; волокна; солі (сульфіди меркурію,

стибію, бісмуту, солі цирконію) та оксиди (мангану, алюмінію, титану, стянуму, РЗЕ, силіціуму). Серед останніх найбільшого поширення набули високодисперсні КЗ, які, у свою чергу, поділяються на нефункціоналізовані [силікагелі (СГ), Silpearl (СП) та силохроми (Cx) різних типів], іонообмінники на основі силікагелю – діасорб-SO₃H (СГ-SO₃H) та діасорб-тетраметиламмоній (СГ-ТА), обернено-фазові силікагелі з алкільними (наприклад, діасорб C₁-C₁₆), фенільними (діасорб Феніл (СГ-Ф) або нітрильними (СГ-CN) групами, а також ксерогелі (КГ) кремнієвої кислоти.

Ідея гетерогенізації аналітичних реагентів шляхом закріplення їх на аморфному оксиді силіцію, виявилася досить плідною з наступних причин. Матеріали, отримані у такий спосіб, зберігають хімічну індивідуальність модифікатора (чутливість та вибірковість), набуваючи високих технологічних якостей, властивих мінеральній матриці – механічній, хімічній, термічній та радіаційній стійкості, високої швидкості масообміну. Цим ТР на основі модифікованих високодисперсних КЗ вигідно відрізняються від іонообмінних смол та різноманітних полімерних матеріалів. Останні застосовують переважно для вилучення та розділення речовин, оскільки низькі кінетичні характеристики, схильність до набухання, складність десорбції аналіту, а також власне забарвлення носіїв обмежують можливості їх практичного застосування у мікроаналізі. КЗ мають низку суттєвих переваг перед іншими матрицями також у плані можливості цілеспрямованої зміни хіміко-аналітичних властивостей шляхом модифікації їх відповідними реагентами, а саме: високу ємність, легкість регенерації, наявність на поверхні активних груп, які дозволяють шляхом нескладних перетворень на поверхні суттєво змінити характеристики сорбента.

ТЕМА 1

СПОСОБИ НЕКОВАЛЕНТНОЇ ІММОБІЛІЗАЦІЇ АНАЛІТИЧНИХ РЕАГЕНТІВ НА КРЕМНЕЗЕМНИХ СОРБЕНТАХ

Для закріплення аналітичних реагентів на поверхні кремнеземної матриці використовують два основних прийоми: *синтетичний спосіб*, або т.зв. *ковалентне прищеплення* реагенту на поверхні; *нековалентну іммобілізацію* аналітичних реагентів, яка, у свою чергу, включає: *імпрегнування*, або просочення матриці розчином модифікатора; *іммобілізацію*, або закріплення реагенту на поверхні носія за рахунок адсорбції, дисперсійної, електростатичної, диполь-дипольної взаємодії, а також утворення водневих зв'язків за участю OH-груп К3 матриці; *метод золь-гель технології*.

Основною перевагою модифікованих сорбентів, створених шляхом ковалентного щеплення, є їхня стійкість до вимивання іммобілізованого реагенту з поверхні матриці у розчині. До недоліків варто віднести складність і трудомісткість стадій модифікації та регенерації таких систем, а отже відносно високу собівартість отриманих у такий спосіб ТР.

Сьогодні існує вже значний асортимент ТР на основі нековалентно іммобілізованих на К3 аналітичних реагентів. Такі ТР, зберігаючи переваги ковалентно модифікованих матриць (хімічна, механічна стійкість тощо), вигідно відрізняються від них меншою трудомісткістю операцій модифікації і регенерації, а отже, і меншою собівартістю.

1.1. ІММОБІЛІЗАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

1.1.1. Імпрегнування кремнеземів розчинами комплексоутворюючих лігандів

Імпрегнування або просочення К3 здійснюють переважно концентрованим розчином модифікатора у леткому органічному розчиннику з нас, упним видленням останнього у вакуумі при кімнатній або підвищенні температурі.

Імпрегнування рідкого аніонообмінника – солі метилтріалкіл (C_8-C_{10}) амонію (Adogen-464) здійснюють наступним чином. Силикагель Kieselgel 60 фірми Merck промивають двічі азотною кислотою, потім дистильованою водою та висушують при 383 К упродовж однієї доби. Наважку очищеного СГ масою 100 г перемішують упродовж 3 год з 250 мл дихлорометанового розчину реагенту. Розчинник видаляють випаровуванням у вакуумі при кімнатній температурі.

2-Меркапто-N-2-нафтілацетамід (тіоналід) закріплюють на поверхні силікагелю Wacogel C-100 у такий спосіб: сорбент витримують у соляній кислоті (1 : 1) при 363 К упродовж однієї доби, потім промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони. Гель витримують при 363 К в азотній кислоті (1 : 2) упродовж однієї доби, промивають дистильованою водою та висушують при 393 К упродовж трьох діб. Наважку очищеного сорбенту масою 120 г перемішують упродовж 16 год з 200 мл ацетонового розчину, що містив 6 г тіоналіда. Модифікований сорбент висушують у вакуумі при кімнатній темпе-

ратурі до повного видалення ацетону (впродовж 48 год), промивають дистильованою водою до чистих промивних вод, і знову висушують у вакумі при кімнатній температурі впродовж 24 год. Зберігають сорбент у темній тефлоновій склянці при пониженні температурі.

Імпрегнування цього ж сорбенту розчином п-диметиламінобензиліденроданіну (ДМАБР) здійснюють наступним чином. Наважку КЗ (90 г), очищеного, як зазначено вище, перемішують зі 100 мл діоксанового розчину ДМАБР з концентрацією 10 мг/мл упродовж однієї доби. Модифікований КЗ висушують у вакумі при кімнатній температурі впродовж двох діб і далі при 353 К до повного видалення розчинника. Висушений сорбент промивають дистильованою водою до безбарвних промивних вод та знову висушують у вакумі при 353 К упродовж однієї доби та зберігають у склянці з темного скла.

З наведених прикладів видно, що такий спосіб модифікації КЗ простий, але процедура отримання готової аналітичної форми (ТР) досить тривала (кілька діб), що обумовлене, переважно, необхідністю багаторазового промивання і висушування сорбента. Такі ТР внаслідок специфіки їхнього отримання мало придатні для роботи у динамічних умовах, характеризуються низькою стабільністю, а, отже, не забезпечують достатньої відтворюваності аналітичних результатів.

1.1.2. Модифікація кремнеземів адсорбцією аналітичних реагентів з полярних аprotонних і протонодонорних розчинників

Цей спосіб іммобілізації реагентів застосовується найчастіше. Модифікацію здійснюють як у статичних, так і у динамічних умовах. Як розчинники використовуються вода, спирти та їхні суміші, диметилформамід та ацетон. Деякі приклади модифікації сорбентів наведені нижче.

Модифікування силікагелю 8-оксихіноліном (Ох) здійснюють перемішуванням сорбента впродовж однієї години з формальдегідом й оцтовою кислотою, а потім упродовж двох годин при нагріванні ($T = 330$ К) з розчином Ох у безводному етанолі.

Іммобілізацію 1-(2-піридилазо)-2-нафтоля (ПАН) та еріохромчорного Т (ЭХЧ Т) на СГ проводять у статичних умовах перемішуванням етанольного розчину реагента з наважкою сорбента впродовж чотирьох годин та півгодини відповідно. Модифікований сорбент промивають водою і сушать впродовж дня при 353–373 К, а потім упродовж декількох годин при 353 К і зниженому тиску. При модифікації СГ у динамічному режимі крізь колонку, заповнену сорбентом, за допомогою перистальтичного насосу або шприца пропускають розчин ПАН у суміші етанол : вода (2 : 8), а надлишок реагенту видаляють розчином HNO_3 . Аналогічно модифікують СГ поліоксифлавонами.

4-(2-Тіазолілазо)резорцин (ТАР) наносять на поверхню силохрому С-120 з ацетонових розчинів. Сорбент послідовно промивають розчином 1,0 М сірчаної кислоти та водою до слабокислої реакції, обробляють розчином ТАР і залишають на добу, періодично помішуючи. Модифікований сорбент промивають водою і сушать на повітрі.

- Іммобілізацію водорозчинних органічних реагентів на поверхні КЗ різних типів здійснюють з водних розчинів.

Для отримання сорбентів, модифікованих арсеназо I, алізариновим чевроним і ксиленоловим оранжевим (КО), до наважки діасорбу-500 добавляють певний об'єм водного розчину реагента, перемішують упродовж 30–60 хв, відокремлюють, промивають дистильованою водою до негативної реакції на присутність реагента у промивних водах і висушують у мікрохвильовій печі при 600 Вт упродовж 20–25 хв.

Катіоніт СГ-SO₃H модифікують Зеленим Біндшедлера (ЗБ) та N,N-діетил-п-фенілендіаміном (ДЕФДА) у статичному режимі. При співвідношенні об'єму водного розчину реагента і маси сорбента 100/5 мл/г й концентрації модифікатора 0,5 ммоль/л рівновага у системі встановлювалася упродовж 40 хв. ЗБ іммобілізували, сорбуючи його окиснену форму з наступним її відновленням на поверхні сорбента 0,01 М розчином аскорбінової кислоти (Аск). Іммобілізацію іншого редокс-реагента – 2,6-дихлоріндофенола (ДХІФ) на поверхні аніоніта СГ-ТА здійснюють аналогічно.

Модифікацію аніонобмінників на основі КЗ з іммобілізованими на їхній поверхні високомолекулярними четвертинними амонійними солями (ЧАС) здійснюють адсорбцією з водних розчинів барвників аніонного типу [метиловий оранжевий (МО), флуоресцеїн (Фл) та пікрат (Пікр)], а також хела-тоутворюючих реагентів (алізарин С (АлізС), арсеназо III, еріохромціанін (ЭХЦ), КО, метилтимоловий синій (МТС), сульфарсазен (СА) та їхніх комплексних сполук. Так, для іммобілізації аніонних барвників наважку СГ (0,200 г) перемішують з 50 мл 0,05–0,5 ммоль/л водного розчину МО або Пікр при pH 4–5 чи Фл при 8–9 упродовж 20–30 хв. Сорбент відокремлюють і сушать при 353 ± 5 К упродовж 2–3 год.

Модифікацію СГ комплексом купруму (II) з тетрабензо [b, f, j, n] [1, 5, 9, 13] тетраазациклогексадецином (CuTAAB) здійснюють у статичному режимі, перемішуючи упродовж однієї години наважку сорбента із 100 мл водного розчину комплекса. Іммобілізацію хемілюмінесцентного реагенту – люцигеніну на КЗ також здійснюють з водного розчину. Час досягнення рівноваги становить 5 хв. Максимальна ємність КЗ за реагентом досягалася у випадку нефункціоналізованих КЗ : СГ та Silpearl (СП).

1.1.3. Модифікація нефункціоналізованих кремнеземів адсорбцією аналітичних реагентів з неполярних аprotонних розчинників і їхніх сумішей

Цим способом отримано значний асортимент ТР з кращими, порівняно з їхніми аналогами у розчинні, хіміко-аналітичними характеристиками.

Іммобілізацію на КЗ (СГ L 40/100, L200/250, Silpearl та ін.) 1,10-Фенантроліну (Фен), ПАН, 1-(2-тиазолілазо)-2-нафттолу (ТАН), 1-нітрозо-2-нафттолу (НН), дифенілкарбазону (ДФКон), дитизону (H₂Dz) та ЧАС здійснюють адсорбцією з гексанових (ацетоно-гексанових), толуольних розчинів, або їхніх сумішей із хлороформом. Методика іммобілізації ТАН, напри-

клад, полягає у наступному. Гексановий розчин реагента (0,05–1,0 ммоль/л, 10 мл) перемішують магнітною мішалкою з 0,010 г СП упродовж 5 хв. Сорбент відокремлюють центрифугуванням, сушать при 353 ± 5 К і зберігають у боксі з темного скла.

Сорбцією $Zn(PAH)_2$, $Zn(TAH)_2$ і $Zn(HDz)_2$ з їхніх хлороформно-гексанових розчинів та наступним руйнуванням комплексів на поверхні обробкою розбавленим розчином мінеральної кислоти отримано комплексоутворюючі сорбенти з розміщенням на поверхні молекул реагента, оптимальним для утворення у фазі сорбента комплексів із співвідношенням М іммобілізований реагент (1 : 2).

Для іммобілізації дициклогексил-18-крауна-6 (ізомер А, ДЦГ18К6) та азааналогу дібензо-18-краун-6 використовують розчини естерів у хлороформі та суміші гептан-хлороформ (1 : 1) відповідно.

1.1.4. Іммобілізація комплексоутворюючих органічних реагентів на обернено-фазових силікателях та внутрішній гідрофобній поверхні кварцевих капілярних колонок

Як матриці використовують обернено-фазові СГ з алкільними (СГ-С₁, СГ-С₈, СГ-С₁₆), фенільними та нітрильними групами і кварцеві капілярні колонки, внутрішня поверхня яких розвинена внаслідок хімічного травлення і модифікована силіційорганічними сполуками (диметилхлорсиланом (С-С₁), метилгексилдихлорсиланом (С-С₆), дифенілдихлорсиланом (С-Ф) та їхніми полімерними аналогами). Іммобілізація нерозчинних у воді реагентів з органічних розчинників на поверхні таких сорбентів відбувається переважно за розподільчим механізмом, який визначає поведінку цих речовин у традиційних екстракційних системах.

Модифікацію обернено-фазових СГ ПАН, КО, НН, Фен та 2,2'-дипіридилом (Дип) здійснюють у динамічному режимі. Для цього крізь колонку, заповнену СГ-С₁₆ або СГ-Ф, за допомогою перистальтичного насосу чи шприца пропускають водно-етанольний розчин реагента (наприклад, 3 мл 0,1 ммоль/л розчину ПАН у суміші етанол : вода (2 : 8), чи 2 мл 0,1 ммоль/л розчину КО). Надлишок реагента видаляють 2 мл 3,0 ммоль/л розчину HNO_3 .

Оксисно-відновні реагенти 2,6-дихлоріфенол та ЗБ на СГ-Ф, як і у випадку гідрофільних сорбентів, іммобілізують сорбцією з водних розчинів реагентів. Ємність сорбентів за хіоніміновими сполуками становить 56 ± 6 та 80 ± 6 мкмоль/г відповідно.

Нековалентна іммобілізація реагентів на гідрофобній внутрішній поверхні капілярної колонки (С-Ф), або на обернено-фазовому СГ (СГ-Ф), що вміщений у мікроколонку, може здійснюватися і в автоматичному режимі. Аналітичний блок потокорозподільчої системи (рис. 1) поряд з операціями сорбції та десорбції аналіту, фотометричного детектування його аналітичного відгуку, включає операції модифікації колонки комплексоутворюючим реагентом, та наступної її регенерації.

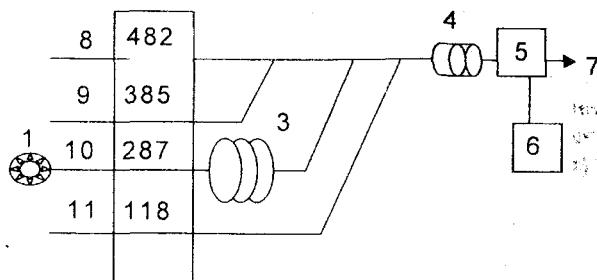


Рис. 1. Потокорозподільча система для фотометричного визначення іонів металів з on-line концентруванням. 1 – пристрій для відбору проби, 2 – перистальтичний насос (швидкість наведена у мкл/хв), 3 – колонка, 4 – змішувальна спіраль, 5 – проточний фотометр, 6 – самописець, 7 – злив, 8 – трубка для подачі буферного розчину, 9 – трубка для подачі фотометричного реагенту, 10 – трубка для подачі рочину модифікатора або проби, або промивного розчину (для регенерації колонки), 11 – трубка для подачі повітря

1.1.5. Модифікація аналітичними реагентами ксерогелей кремнієвої кислоти

Останні досягнення у технології кераміки дозволяють отримати порувате кремнієве скло при кімнатній температурі за т. зв. золь-гель технологією. Принцип її полягає у гідролізі та конденсації тетраалcoxисиланів (зокрема тетраметоксисилану) у водно-спиртових розчинах. Проведення реакції полімеризації у присутності аналітичних реагентів дозволяє отримати модифіковані КГ кремнієвої кислоти, які застосовують як у формі порошків, так і у формі пластинок.

Утримування іммобілізованих реагентів в об'ємі модифікованих КГ обумовлено механічним захопленням молекул та іонів модифікатора у процесі формування сітчастої структури при гелеутворенні. Чим більша гідрофобність молекул модифікатора, іхній розмір і менша розчинність, тим міцніше реагенти утримуються у КГ. Утримання у фазі КГ добре розчинних у воді органічних реагентів спричинене, вірогідно, утворенням водневих зв'язків між донорними атомами реагента та силанольними групами кремнеземової матриці.

Для синтезу КГ, модифікованого Фен, тетраметоксисилан (5,0 мл), метанол (6,0 мл), розчин реагенту з концентрацією 2,5 мг/мл (1,2 мл), дистильовану воду (1,2 мл) та розчин (0,4 мл), що містить основний каталізатор (1 ммоль/л NaOH), перемішують при 298 К упродовж трьох діб, сушать (приблизно упродовж двох тижнів) до постійної маси при 314 К в інкубаторі. Так звану процедуру акліматизації КГ здійснюють промиванням сорбента водою та органічними розчинниками у такій послідовності (у напрямі зростання діелектричної проникності розчинника): гексан, метилен хлорид, етиленгліколь, метанол та вода.

Для отримання КГ, модифікованого диметилглюксимом (ДМГ), змішують 4 мл тетраетоксисилану, 10 мл 0,1 М розчину реагента в етанолі та 4 мл дис-

тильованої води. Отриманий гель висушують до постійної маси у мікрохвильовій печі (600 Вт) упродовж 40 хв, подрібнюють і просіюють крізь сита 100–250 і 250–500 мкм.

Застосування як добавки гексафлуоросиліката амонію замість NH_4F у поєднанні з висушуванням вологих гелей у мікрохвильовому полі при 300–1000 Вт (табл.) дозволяє значно прискорити процес гелеутворення у системі тетраетоксисилан – етанол – вода. Ефективність такого способу обумовлена, вірогідно, утворенням у процесі гідролізу зародків нової фази – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ за реакцією:



Оптичні властивості КГ, отримані у присутності флуориду та гексафлуориду амонію, різні: у першому випадку гелі непрозорі, а у другому – прозорі. Збільшення концентрації добавки у суміші у межах 2–17 ммоль/л приводить у першому випадку до зменшення питомої поверхні від 900 до 400 $\text{m}^2/\text{г}$ при збільшенні середнього діаметру пор КГ від 4 до 16 нм, а у другому – викликає зростання питомої поверхні з 320 до 500 $\text{m}^2/\text{г}$, середній діаметр пор при цьому практично не змінюється і складає 4 нм.

Мікрохвильове опромінення дозволяє проводити глибоке висушування, скорочуючи час від декількох діб до хвилин. Збільшення потужності опромінення від 300 до 1000 Вт приводить до збільшення питомої поверхні КГ від 490 до 960 $\text{m}^2/\text{г}$.

Таблиця. Залежність часу гідролізу (τ), гелеутворення (t) та повного досягнення геля (T) від природи та концентрації добавки

Концентрація, ммоль/дм ³	NH_4F			NH_4SiF_6		
	t, хв	t, хв	t, хв	t, хв	t, хв	t, хв
2	110	27	43	60	175	540
6	60	15	23	39	90	380
11	25	4	11	21	37	270
17	17	1,5	5	12	25	205
22	11	0,75	1,1	6	15	135

1.2. ІММОБІЛІЗАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТИВ

Модифікацію сорбентів неорганічними реагентами проводять сорбцією чи осадженням гідроксидів, оксидів або солей металів на поверхні КЗ або ж включенням їх до КГ кремнієвої кислоти. Іммобілізацію фосфату кальцію на СГ здійснюють обробкою сорбенту розчином гідроксиду каль-

цію, а після висушування – розчином дигідрофосфату натрію. Іммобілізацією іонів Co (II), Cu (II), Fe (III), Hg (II), а також гетерополісполук (ГПС), таких як молібдофосфорні кислоти та їх солі, реактив Вавеле (суміш молібдофосфорних кислот 12 та 18-го рядів, РВ), на поверхню КЗ здійснюю методом золь-гель технології.

Так, для отримання КГ, модифікованого Со (III), до 2 мл тетраетоксисилану додають 5 мл етанолу і 2 мл водного розчину хлориду кобальту (II), що містить також 0,1 М NH_4F або $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Після визрівання гелю його висушують у мікрохвильовій печі при 700 Вт упродовж 40 хв. Модифікований КГ промивають порціями дистильованої води по 50 мл до негативної реакції на кобальт у промивних водах. Іммобілізований Со (II) окиснюють, обробляючи КГ сумішшю рівних об'ємів боратного буферного розчину з pH 9,0 і 30 % розчину пероксиду водню упродовж години при перемішуванні. Сорбент відокремлюють і висушують на повітрі.

Для модифікації КГ РВ до 2 мл тетраетоксисилана додають 1,8 мл РВ, 5 мл етанола і 0,2 мл 0,1 М розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Готовий гель сушать до постійної ваги у мікрохвильовій печі при 600 Вт, подрібнюють і розсіюють на фракції. Вміст РВ у КГ становить 60 мг/г у перерахунку на молібден.

Зазначені приклади дозволяють зробити висновок, що нековалентно модифіковані КЗ, які поєднують доступність, низьку собівартість, термічну, механічну і хімічну стійкість а також високу швидкість маскообміну і седиментації КЗ з простотою іммобілізації та достатньою для цілей мікроаналізу ємністю відносно реагенту і, врешті-решт, широким робочим діапазоном pH, у найбільшій мірі відповідають вимогам, що висуваються до твердофазних аналітичних реагентів у сорбційно-спектроскопічних та тест-методах аналізу. З рис. 2 видно, що саме ці вимоги визначають алгоритм вибору не тільки матриці і модифікатора, а й способу його іммобілізації на поверхні носія.

ТЕМА 2

ЗАСТОСУВАННЯ

НЕКОВАЛЕНТНО ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМАХ

РЕАГЕНТІВ В АНАЛІЗІ

2.1. СПОСОБИ ВИМІРЮВАННЯ АНАЛІТИЧНОГО ВІДГУКУ

При визначенні мікрокількостей елементів, як правило, проводять по-переднє концентрування. До основних методів концентрування відносять екстракцію та сорбцію. Проте екстракція має низку суттєвих недоліків. Перш за все, це висока токсичність органічних розчинників. Крім того, ефективна екстракція слідових кількостей елементів малим об'ємом органічного розчинника з великих об'ємів водної фази ускладнюється через взаємну розчинність фаз та складність їх розділення. При використанні сорбції зберігаються всі переваги екстракції, але усуваються її недоліки.

ВИМОГИ ДО МОДИФІКАТОРІВ

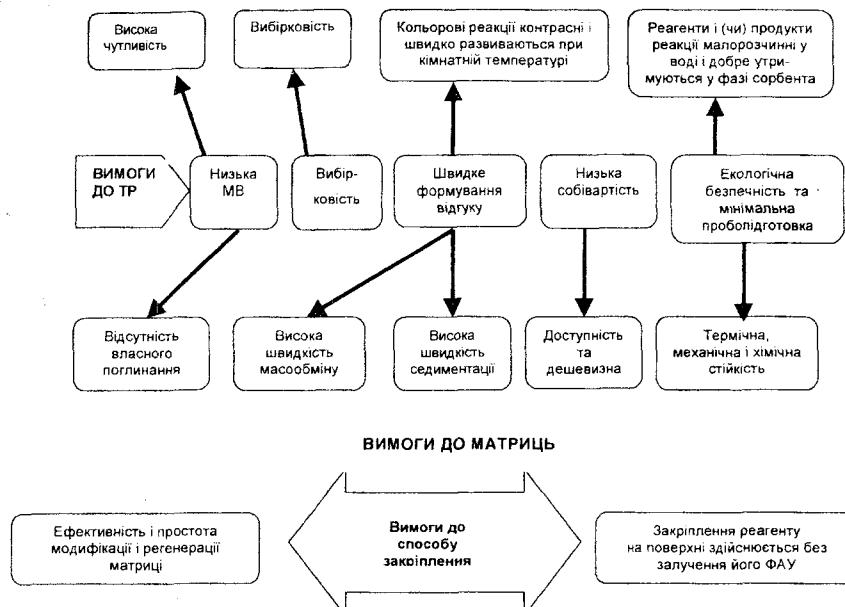


Рис. 2. Алгоритм вибору модифікатора, матриці та способу її модифікації для отримання твердофазного реагенту, який відповідає вимогам екоаналізу

Існує дві основні схеми комбінованих сорбційних методів. Перша передбачає вилучення речовини із застосуванням, як правило, іонообмінних матеріалів, з наступним елююванням відповідним розчинником і детектуванням аналіту в елюенті такими методами як спектрофотометрія, атомна абсорбція (AAC), атомно-емісійна спектроскопія з індукційно зв'язаною плазмою (ІЗП-АЕС), лумінесценція, хемілюмінесценція, а також потенціометрія та вольтамперометрія. При цьому, на жаль, дещо втрачається чутливість (внаслідок розбавлення концентрату елюентом), збільшується трудомісткість та погіршується відтворюваність (додаткові операції). Кращих результатів можна очікувати при вимірюванні аналітичного сигналу безпосередньо у фазі сорбенту. Для вирішення цієї задачі найефективнішими виявилися оптичні сорбційно-молекулярно-спектроскопічні [спектроскопія дифузного відбиття (СДВ) та твердофазна спектрофотометрія (ТФС)], а також лінійно-колористичні й візуальні тест-методи, які ґрунтуються на реєстрації спектральних характеристик твердої матриці (індикаторного порошку (ІП) або індикаторної трубки (ІТ) після концентрування визначуваного інгредієнта з рідкою або газовою фазою. Аналітичним відгуком є поглинання ІП (ТСФ), функція Кубелкі–Мунка (СДВ), кольрометричні характеристики (Кольрометрія, Кол).

Методи плідно розвиваються завдяки таким характеристикам як: поєднання операцій розділення, концентрування й отримання форми, придатності для детектування аналітичного сигналу; збільшення кінетичної стійкості сполук у фазі сорбенту порівняно з розчином; підвищення вибірковості дії хромофорного реагенту, яке спричинене збільшенням жорсткості його молекул внаслідок закріplення на твердій матриці; розширення асортименту аналітичних реагентів, придатних для аналізу водних середовищ (можливість використання як нерозчинних у воді органічних реагентів, так і реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук чи колоїдних систем); високі швидкості масообміну та коефіцієнти концентрування.

2.1.1. Спектроскопія дифузного відбиття

Загальні положення. Виведена ще у 30-х рр. нашого століття функція Кубелки–Мунка пов’язує дифузне відбиття матриці ($R = I/I_0$, де I_0 та I – інтенсивність падаючого на зразок та відбитого від нього світла відповідно) з концентрацією адсорбованої на її поверхні сполуки.

Для нескінченно товстого шару часток з діаметром кілька мікрометрів забарвлених порошкоподібних матеріалів справедливе відношення:

$$(1 - R)^2 / 2R = \beta / s, \quad (1)$$

де R – абсолютне дифузне відбиття, β – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання світла. На практиці R , приймають рівним R , що вимірюється відносно стандарту – MgO чи $BaSO_4$. У цьому випадку припускають, що значення β стандартів дорівнює нулю, а їх абсолютне дифузне відбиття дорівнює одиниці. Оскільки R стандартів не перевищує 0,98–0,99, то

$R_{\text{зразка}} / R_{\text{стантарту}} \approx R$, а рівняння (1) набуває вигляду

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = \beta / s, \quad (2)$$

де $F(R)$ – функція Кубелки–Мунка.

Для слабкопоглинаючих зразків, що містять сорбовані сполуки,

$$\beta = 2,3\varepsilon C, \quad (3)$$

де ε – молярний коефіцієнт адсорбата, C – його концентрація.

Отже, для таких зразків величина функції Кубелки–Мунка прямо пропорційна концентрації сорбата, а залежність $F(R) = f(\lambda)$ збігається зі спектром його поглинання у розчині:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = 2,3\varepsilon C / s. \quad (4)$$

Однак слід зазначити, що перше твердження справедливе лише для товстого шару мілкодисперсних зразків, а друге – за умови, що коефіцієнт розсіювання світла не залежить від довжини хвилі.

Методологічні питання щодо застосування спектроскопії дифузного відбиття у кількісному аналізі були відпрацьовані співробітниками Московського державного університету В.К.Руновим і В.В.Тропіною на прикладі адсорбованих на К3 (СГ L 40/100 і силохром С-80 200/500) хромофорних та люмінесцентних реагентів. Було показано, що на значення дифузного відбиття впливає низка факторів, основними з яких є нормальнє (дзеркальне) відбиття, розмір часток К3, його вологість. Відбиті світло складається з двох компонентів: дзеркально і дифузно відбитого. Дзеркальне

відбиття накладається на дифузне, що призводить до спотворення спектрів і відхилення залежності $F(R) = f(C)$ від лінійної. Для усунення дзеркальної складової відбиття вимірюють між схрещеними поляризаційними пластинками чи призмами, або перемішуючи зразок із непоглинаючим світло стандартом (MgO , $BaSO_4$ ін.).

Спектри дифузного відбиття звичайно розширяються, а $F(R)$ зменшується при збільшенні розміру часток. Останнє обумовлено зменшенням коефіцієнта розсіювання світла. З цієї ж причини збільшується дифузне відбиття сухих зразків [зменшується величина $F(R)$] порівняно з вологими.

На значення аналітичного відгуку суттєво впливає товщина поглинаючого шару (l). При $l = 2$ мм при низьких значеннях $F(R)$ (при малих концентраціях адсорбату, або у спектральній області, де значення молярного коефіцієнту поглинання адсорбату низьке) випромінювання імпульсної ксенонової лампи проходить крізь зразок і у формуванні вихідного сигналу бере участь дно кювети. Цей ефект зменшується зі зменшенням розміру часточок КЗ унаслідок збільшення розсіювання світла і збільшується при переході від сухих до вологих зразків через краєщі пропускання останніх. Для КЗ, незалежно від структури сорбента, оптичні артефакти, пов'язані зі зміною товщини шару, зникають при $l \geq 4$ мм.

Дифузне відбиття залежить також від діаметра часток. Слід зазначити, що теорія розсіювання світла розвинена досить добре тільки для часток найпростіших форм – кулястої, еліпсоїдальної, циліндричної. Для реальних зразків сорбентів розсіювання залежить від розподілу часток за розмірами і формою, яка не є ідеальною. На рис. 3, як приклад, наведено спектри дифузного відбиття (СДВ) сорбованого на КЗ малахітового зеленого (МЗ) у координатах $R = f(\lambda)$ і $F(R) = f(\lambda)$. Видно, що в другому випадку СДВ адсорбата практично збігається зі спектром поглинання водного розчину барвника.

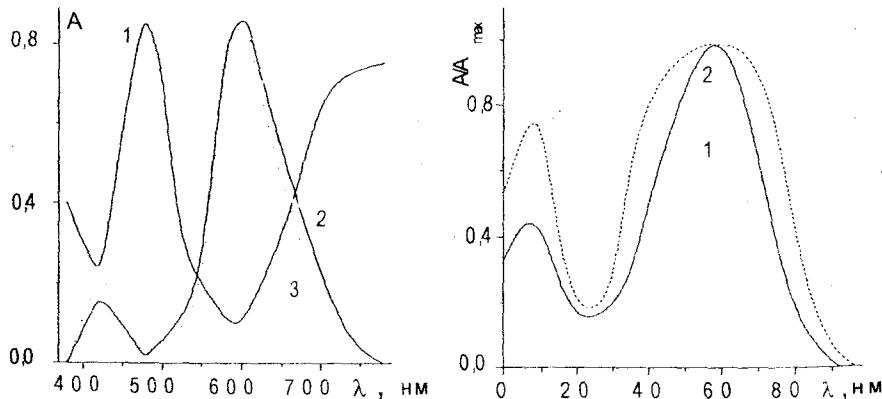


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття МЗ, сорбованого на силікатні (1, 2), і спектр поглинання водного розчину барвника (3). $a_{M3} = 5,10^7$ моль/г

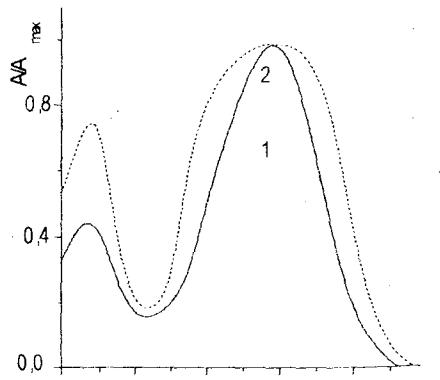


Рис. 4. Нормовані СДВ силікателів з адсорбованим МЗ, до і після 20-кратного розбавлення СГ. a_{M3} , мкмоль/г: 2,0 (1), 20 (2)

Картини ускладнюються при дуже низьких і дуже високих значеннях β . В останньому випадку взагалі не вдається коректно вимірюти спектр, осінки при $R << 0,1$ і точності виміру дифузного відбиття на рівні $n \cdot 10^{-3}$ навіть невеликі зміни R призводять до значної зміни величини $F(R)$ [рівняння (4)]. Вимірювання СДВ інтенсивно забарвлених дисперсних матеріалів або матриць з високим вмістом адсорбата слід проводити після розбавлення таких порошків немодифікованим сорбентом. Допускається 20-кратне розбавлення зразків КЗ. При цьому відносне стандартне відхилення результатів не перевищує 0,05 ($n = 6$). На рис. 4 наведені нормовані СДВ СГ з адсорбованим на його поверхні МЗ до (крива 1) та після 20-кратного розбавлення немодифікованим СГ (крива 2). Розширення основної смуги поглинання сорбата (610 нм) і збільшення $F(R)$ короткохвильової смуги (420 нм) при високому вмісті барвника за аналогією зі спектроскопічними ефектами, характерними для розчинів, обумовлено не оптичними артефактами, а утворенням на поверхні полімолекулярних агрегатів барвника.

При низькому вмісті сорбата СДВ значною мірою спотворюється через ефект розсіювання світла матрицею. СДВ, аналогічний спектрам поглинання водних розчинів модифікатора, можна отримати, розрахувавши $\Delta F(R) = F(R)_{A+B} - F(R)_B$ (рис. 5, крива 2), де $F(R)_B$ та $F(R)_{A+B}$ – величини функції Кубелки–Мунка сорбенту до і після обробки його розчином адсорбату.

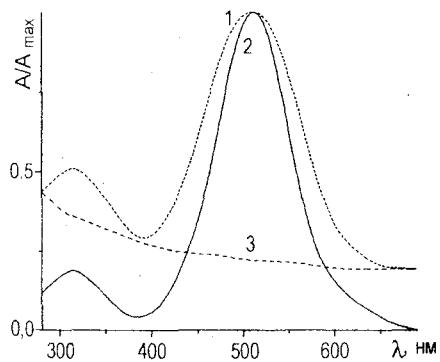


Рис. 5. Нормовані СДВ силікагелю з адсорбованим МЗ (1), немодифікованого СГ (3) та крива відхилення від адитивності $\Delta F(R)$ (2). Вміст барвника: $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

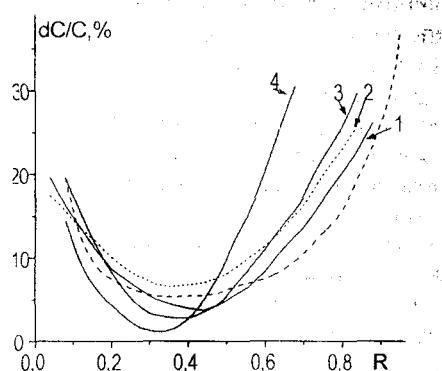


Рис. 6 Залежність відносної похибки визначення МЗ на силохромі (1,2) та СГ (3,4) від величини R .
 d , мкм: 1,2-100-200, 3, 4-40-100;
 λ , нм: 1,3-610, 2,4-420;
 $\delta R = 1\%$ – теоретична залежність

Викладені вище положення правомірні також для сорбентів, модифікованих імпрегнованням реагентів та для механічних сумішей забарвлених

сполук і безбарвних матриць. Вони зберігаються навіть після пресування отриманих у такий спосіб ТР із фторопластами, поліетиленами або іншими безбарвними полімерами.

При вимірюванні дифузного відбиття люмінесцентних зразків на фотоприймач приладу одночасно потрапляє як дифузно відбите, так і люмінесцентне світло. Для флуоресцентних індикаторів з високим квантовим виходом (родамінових та акридинових барвників), сорбованих на КЗ або паперових фільтрах при вимірі дифузного відбиття в області перекривання спектрів поглинання і випромінювання барвників спостерігаються значні артефакти. Короткохвильова частина СДВ люмінесцентних індикаторів, як і у випадку хромофорних реагентів, не відрізняється від спектрів поглинання їхніх водних розчинів. Отже, люмінесцуючі зразки можна коректно досліджувати тільки у цій області спектра, звісно, із втратою у чутливості.

Метрологічні характеристики спектроскопії дифузного відбиття

Відтворюваність. СДВ метод аналізу характеризується задовільною відтворюваністю результатів. Мінімальне значення відносного стандартного відхилення аналітичного сигналу при застосуванні забарвлених зразків КЗ з різною геометричною структурою, як і паперових фільтрів не перевищує 0,05.

Чутливість. Початкові ділянки залежностей $F(R)$ від вмісту сорбата лінійні у межах двох порядків і збігаються, як правило, з початковими лінійними ділянками ізотерм сорбції сполук. Для інтенсивно забарвлених сполук ($\varepsilon \sim 10^4$ моль⁻¹ см⁻¹) межі виявлення становлять $\pm 10^{-10}$ моль/г. З урахуванням маси сорбенту, необхідної для проведення вимірювань (під час відсутності згаданих вище оптичних артефактів, пов'язаних з товщиною поглинаючого шару): 0,5 г (КЗ), 0,02 г (паперові фільтри), МВ при молекулярній масі сполук ~ 500 досягають $\pm 10^{-2}$ і $\pm 10^{-3}$ мкг відповідно. Таким чином, за чутливістю спектроскопія дифузного відбиття не поступається одному з кращих методів аналізу світlorозсіюючих зразків – фотоакустичній спектроскопії, вигідно відрізняючись меншою вартістю апаратури. При аналізі розчинів (об'єм проби – десятки мл) наведені вище значення абсолютнох МВ сполук, які ефективно вилучаються, відповідають значенням відносних меж виявлення 1–10 мкг/л. У випадку застосування КЗ з великою питомою поверхнею при коефіцієнтах розподілу на рівні 10^3 – 10^4 мл/г діапазон лінійності градуювальних графіків зберігається при зміні вмісту сорбата на два порядки і більше.

Оскільки визначення молярного коефіцієнта поглинання сорбата є складним завданням, тоaprіорі не вдається оцінити коефіцієнт чутливості сорбційно-СДВ визначення речовини з оптичних характеристик реагенту і продукту фотометричної реакції у розчині. Утім, знаючи молярні коефіцієнти поглинання таких сполук у розчині і розрахувавши коефіцієнт чутливості його СДВ визначення, можна передбачити (при відомому коефіцієнти розподілу і для тієї ж матриці твердофазного реагента) його значення для інших сполук з відомим ε з похибкою менш ніж 20 %.

Точність. У випадку забарвлених зразків, для яких виконується рівняння Кубелки–Мунка, теоретичну залежність похибки визначення концентрації dc/c можна розрахувати диференціюванням рівняння:

$$dc/c = [(R + 1)/(R - 1)]dR/R.$$

Якщо абсолютна похибка виміру R складає 1 %, тобто $dR/R = 0,01$, то мінімальне значення dc/c відповідає додатньому кореню рівняння: $R^2 + 2R - 1 = 0$, що дорівнює $R = 0,414$.

Теоретичний діапазон значень R , при якому dc/c не перевищує подвоєної величини мінімальної похибки, становить 0,106–0,808. На рис. 6 теоретична залежність відносної похибки СДВ визначення барвника (δR приймалося рівним 0,01) співставлена з експериментальною. Як видно з рисунку при $R < 0,4$, тобто для інтенсивно забарвлених зразків, спостерігається задовільний збіг теоретичної й експериментальної кривих. При $R > 0,4$ хід залежностей відрізняється, причому експериментальні йдуть крутіше. Відхилення тим більше, чим вищий коефіцієнт розсіювання світла. У цілому, аналіз даних, отриманих для КЗ з різною геометричною структурою із сорбованими барвниками показує, що для мінімізації похибки при розробці сорбційно-СДВ методик варто використовувати мілкодисперсні зразки (що не завжди зручно) і віддавати перевагу реакціям, продукти яких поглинають у довгохвильовій області спектра.

2.1.2. Твердофазна спектрофотометрія

В основі методу ТСФ лежить безпосереднє вимірювання світлопоглинання аналітичного концентрату, отриманого обробкою сорбента розчином аналіту.

Прямопропорційна залежність між концентрацією речовини у розчині й поглинанням сорбента, встановлена понад 15 років тому для іонообмінників. Рядом авторів, у т. ч. російськими вченими Г.Л.Брикіно, Д.Ю.Марченко й О.А.Шпигуном показано, що така закономірність зберігається і для матриць інших типів, зокрема пінополіуретану (ППУ), мембрани, плівки тощо. Суттєвим обмеженням методу є власне (фонове) поглинання матриці та розсіювання світла високодисперсними сорбентами. На величину і відтворюваність аналітичного відгуку істотно впливає методика вимірювання світлопоглинання.

У методі ТСФ існує декілька способів вимірювання аналітичного відгуку. Поглинання матриці, що містить сорбовану забарвлену сполуку, вимірюють при одній, двох або трьох довжинах хвиль, одна з яких відповідає максимуму поглинання забарвленої сполуки; при інших – світлопоглинання відсутнє чи несуттєве ($\lambda'' < \lambda_{\max} < \lambda'$). Для зменшення фонового сигналу вимірювання проводять відносно обробленого холостим розчином сорбенту (немодифікованого або модифікованого залежно від контрастності аналітичної реакції); пластин з нейтрального скла марок НС-6 і НС-8, між якими затиснена лавсанова калька; перфорованого диска з поглинанням 1,0 і 2,0; або ж використовують метод похідної ТСФ.

Як показала практика, найраціональнішим є метод вимірювання поглинання монодисперсних сорбентів при двох довжинах хвиль, т. зв. гетерохроматичної екстраполяції при максимальному наближенні кювети до віконця детектора. Для компенсації високого світлопоглинання матриці найзручніше вимірювати аналітичний відгук відносно перфорованої металевої пластиинки, світлопоглинання якої у широкому інтервалі довжин хвиль є незмінним (рис. 7). У цьому випадку за аналітичний відгук приймають різницю:

$$A_{RM} = A_{RM}^{\lambda_{max}} - A_{RM}^{\lambda'} - \Delta A_R,$$

де $A_{RM}^{\lambda_{max}}, A_{RM}^{\lambda'}$ – поглинання забарвленої сполуки у фазі сорбента при λ_{max} та λ' , при якій поглинання практично відсутнє; $\Delta A_R = A_R^{\lambda_{max}} - A_R^{\lambda'}$ – поправка на поглинання матриці (модифікованого або немодифікованого сорбенту).

При такому способі вимірювання A градуювальний графік (рис. 8) виходить з початку координат і є лінійним у ширшій області концентрацій, ніж при інших способах вимірювання.

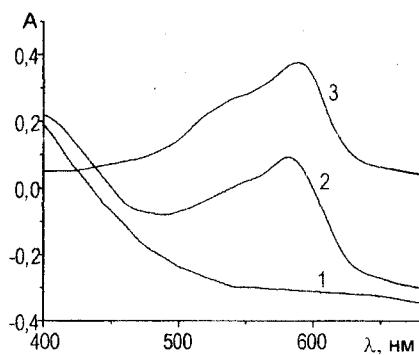


Рис. 7. Спектри поглинання немодифікованого (1) та модифікованого бром-похідним н-розаніліна (2,3) сорбента, виміряні на КФК-3 при $l = 0,1 \text{ см}$ відносно перфорованої металевої пластиинки з $A = 0,60$; спектр (3) – отриманий відніманням спектру (1) від спектру (2)

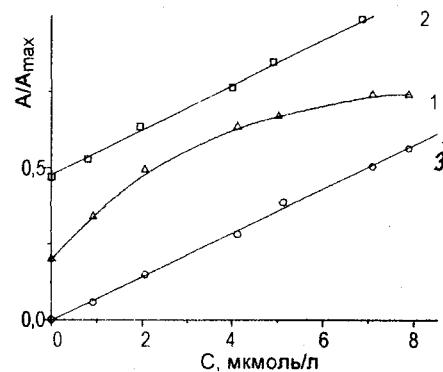


Рис. 8. Градуювальні графіки для визначення бромід-іонів методом ТСФ. Способи вимірювання А: 1) – при одній довжині хвилі ($\lambda_{max} = 583 \text{ нм}$), 2, 3 – при двох ($\lambda_{max} = 583 \text{ нм}$ і $\lambda' = 700 \text{ нм}$), 2) без урахування ΔA_R , 3) з урахуванням

Для вимірювання світлопоглинання товстих шарів сорбенту (до 1–2 см) застосовують метод гетерохроматичної екстраполяції у комбінації з методом дзеркальної трубки (чи інтегруючої приставки). Суть його полягає у тому, що між кюветою із сорбентом і детектором уміщують дзеркальну трубку, яка фокусує розсіяне світло у віконце детектора.

Вимірювання A сорбента при одній характеристичній довжині хвилі забарвленої сполуки можливе при використанні пластинок з матового скла, які вміщують у канали порівняння і зразка. Оскільки матове скло (опалове, лавсанова калька тощо) розсюють світло набагато інтенсивніше зразка, внесок розсювання останнього у загальне світлорозсювання є незначним і помилка вимірювання, обумовлена світлорозсюванням, мала.

Крім того, пропущене та розсіяне сорбентом світло рівномірно розсіюється матовим склом і детектора досягає середня і постійна частина загального світлового потоку, що пройшов крізь кювету. При цьому зменшуються величини ΔA_R і ΔA_{RM} , і стає можливим вимірювання поглинання при одній довжині хвилі. Основний недолік цього методу – зменшення інтенсивності світлового потоку, що досягає детектора – може призвести до збільшення похиби вимірювання A . Очевидно, що відносне світлорозсювання зразка зменшується при збільшенні світлорозсювання скла, тому, варіюючи величину світлорозсювання скляних пластинок, можна знайти компроміс між зниженням чутливості детектування і світлорозсюванням зразка і звести до мінімуму похиби вимірювання A при одній довжині хвилі.

При вимірюванні поглинання не завжди вдається дотримуватися принципу максимального наближення кювети із сорбентом до віконця детектора через конструктивні особливості приладів, наприклад, при використанні однопроменевих приладів серії СФ-16 – СФ-46 російського виробництва. Зручнішим для вимірювання світлопоглинання сорбентів виявився КФК-3. Висока лінійність електричних характеристик і стабільність роботи цього фотометра дозволяє вимірювати A на однопроменевому приладі при збереженні принципу рівності світлових потоків при двох довжинах хвиль. Способ вимірювання A полягає у наступному. Встановлюють нуль приладу при λ' (забарвлена сполука при цій довжині хвилі не поглинає), змінюють довжину хвилі на λ_{max} і фіксують поглинання, яке приймають за поправку на зміну довжини хвилі. Потім у кюветне відділення вміщують кювету із сорбентом і записують значення A при λ_{max} і λ' . У каналі порівняння має знаходитися металічна перфорована пластинка, пропускання якої практично не залежить від довжини хвилі. Виміряні у такий спосіб значення поглинання з похибою до 1 % збігаються зі значеннями, отриманими на двопроменевому спектрофотометрі Хітачі-124.

2.1.3. Колъорометрія

Колір, його інтенсивність, яскравість, насиченість, тон є основними носіями інформації про вміст визначуваного компонента у сорбаті. Координати колору можуть бути виміряні безпосередньо колориметром Спетротон (Чирчикське ОКБА), або розраховані на основі коефіцієнтів дифузного відбиття (поглинання) сорбента і рівнянь рівноконтрастної колориметричної системи CIELAB. Колъорометричні функції (координати колору X,Y,Z (система X,Y,Z), світлота L, координати колору a, b у системі CIELAB, насиченість колору S, жовтизна G, колірний тон T, білизна W і загальне ко-

лірне розходження ΔE) можуть бути використані як чутливі аналітичні відгуки у сорбційно-спектроскопічних та тест-методах аналізу.

Метод стандартної кольорової шкали

В основі методу лежить використання ІП, що змінюють своє забарвлення при взаємодії з визначуваними речовинами. Контрастна зміна кольору ІП залежно від концентрації речовини у розчині дає можливість здійснювати її візуальне (Віз) визначення. Аналітичним відгуком є відтінок або інтенсивність забарвлення ІП. Визначення концентрації аналіту у розчині здійснюють за стандартною кольоровою шкалою. Шкалу, як правило, готують одним з описаних далі способів, а саме підбором кольору, придатного для кожної концентрації (з певним кроком шкали) із застосуванням атласу кольорів або методом комп'ютерної імітації. Підбір кольору, урахування суб'єктивного фактора людського зору, а також обґрунтування діапазону лінійності шкали здійснюють також побудовою залежності зміни координат кольоровості у системі CIELAB від концентрації визначуваного компонента та моделюванням шкали у графічному редакторі Corel Draw.

Для одержання аналітичного відгуку використовують, переважно, статичний режим, що полягає у наступному. У тест-концентратор (рис. 9) до розчину аналіту додають речовини, необхідні для створення оптимального значення pH і маскування заважаючих компонентів. Розчин перемішують з наважкою ІП (як правило $\geq 0,2$ г) упродовж певного часу (середній час складає 1–20 хв), концентратор перевертають вузькою частиною донизу і забарвлення ІП, після його осадження у трубці тест-концентратора, порівнюють зі стандартною шкалою.

Лінійно-колористичний метод

Цей метод для нековалентно модифікованих КЗ розвинений російськими вченими акад. РАН Ю.О. Золотовим та д-ром хім. наук О.І. Моросановою у варіанті індикаторних трубок (ІТ) і тест-пластин. Його перевагою є можливість чутливого й експресного визначення вмісту речовини не за рівнем зміни забарвлення або тону індикаторної речовини, а за довжиною кольорової або знебарвленої зони, що виникає в індикаторній трубці, або за діаметром чи площею такої зони (кола чи еліпса) на тест-пластині після контакту з розчином аналіту. В основі методу лежить пропорційність між довжиною (діаметром, площею) забарвленої зони індикаторної трубки (тест-пластини) і концентрацією визначуваної речовини у розчині.

Для одержання ІТ використовують два способи. Наважку (блізько 5 мг) обернено-фазового СГ вміщують у трубку з молібденового скла, із двох кінців закривають трубку пробками з пінополіуретану і за допомогою перистальтичного насосу або шприца пропускають розчин (блізько 6 мл) реактиву-модифікатора. Цей спосіб дозволяє одержувати індикаторний порошок безпосередньо в ІТ.

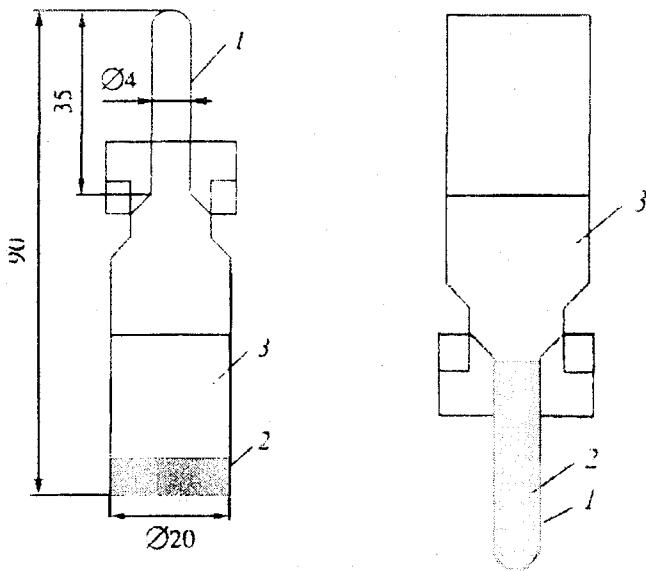


Рис. 9. Тест-концентратор: 1 – трубка для кольориметрування ІТ, 2 – ІТ, 3 – розчин проби

Другий спосіб полягає у заповненні сухим способом скляних трубок КГ кремнієвої кислоти, модифікованим органічним чи неорганічним реагентом.

Запропоновано два режими введення проби в ІТ: прокачування аналізованого розчину, наприклад за допомогою медичного шприца (режим пропускання) і підняття рідини за рахунок капілярних сил (режим опускання). У першому випадку аналізований розчин (блізько 1 мл) за допомогою шприца пропускають крізь ІТ і вимірюють лінійкою довжину забарвленої зони. Концентрацію речовини визначають, використовуючи заздалегідь побудований графіков у координатах $I(\text{мм}) = f(C, \text{мкг})$. Час одного елементовизначення складає у середньому 8–10 хв. Зменшення гідрофобності носія за рахунок його попередньої модифікації поверхнево-активною речовиною дозволяє використовувати інший спосіб вимірювання. Кінець ІТ опускають в аналізований розчин на глибину 2–3 мм. Під дією сил змочування і капілярного ефекту розчин надходить у трубку. Після досягнення фронтом рідини верхнього кінця трубки її вимірюють з розчину і вимірюють довжину зони, що змінила забарвлення. Час такого визначення складає 3–5 хв, для його здійснення досить 0,04–0,06 мл проби. Перший режим за рахунок більшого об'єму проби забезпечує більшу чутливість визначення, а другий – дозволяє значно спростити і прискорити процедуру аналізу.

Чутливість визначення за допомогою ІТ за оптимальних умов реакції визначається вмістом реагенту в індикаторному порошку, швидкістю надходження проби в ІТ, діаметром трубки і її довжиною. Зі збільшенням діаметру трубки чутливість зменшується (оптимальний діаметр становить 1–3 мм). Ос-

новним фактором, що впливає на довжину забарвленої зони, і, отже, чутливість і точність визначення, є фактор L, що дорівнює відношенню довжини IT до умовної величини – хімічної довжини (відстані, що проба проходить за характерний час хімічної реакції). Для забезпечення високої точності визначення час проходження аналізованого розчину крізь індикаторну трубку має у 10–20 разів перевищувати характерний час хімічної реакції, що досягається у разі використання швидких хімічних реакцій, повільного руху проби, довгих трубок.

Найсуттєвіше довжина IT впливає на чутливість й експресність аналізу у випадку введення проб у трубку за рахунок сил капілярного підняття. Чим довша IT, тимвища чутливість аналізу, оскільки у трубку надходить більший об'єм проби. Однак збільшення довжини трубки призводить до збільшення часу, необхідного для підняття фронту рідини до верхнього краю трубки. Оптимальною є довжина трубки 40–70 мм.

Зниження MB речовин досягається зменшенням вмісту іммобілізованого реагенту на сорбенті до того рівня, поки не погіршиться контрастність зміни забарвлення при взаємодії іммобілізованого реагенту з визначуваною речовиною.

2.2. ПРИНЦИПИ, ЩО ЛЕЖАТЬ В ОСНОВІ АНАЛІТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ НЕКОВАЛЕНТНО ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМАХ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Вимоги, що висуваються до ТСА, СДВ і тест-методів мікроаналізу, а саме (рис. 2): низька MB, вибірковість, швидке формування аналітичного відгуку, екологічна безпечність, мінімальна пробопідготовка обмежують коло аналітичних реагентів і відповідних індикаторних реакцій, придатних для таких цілей. Кольорові реакції поряд з високою чутливістю і вибірковістю мають характеризуватися високою контрастністю, швидким розвитком аналітичного відгуку при кімнатній температурі.

Асортимент реакцій, що використовуються у сорбційно-спектроскопічних (ТСФ, СДВ), а також тест-методах визначення неорганічних й органічних речовин іммобілізованими на КЗ реагентами, досить широкий і включає реакції іонного обміну, комплексоутворення (як за участю іммобілізованого ліганда, так і залученого до КГ іона металу), заміщення, утворення різновідмінних комплексів, конкурентні, окисно-відновні реакції, азосполучення й окисної конденсації, утворення основ Шиффа і, навіть, каталітичні реакції на поверхні.

Найбільшу групу складають методи, які базуються на реакціях комплексоутворення, що протікають на міжфазній границі іммобілізований реагент – розчин аналіту. Можна виділити п'ять типів таких реакцій:

- а) взаємодія іона металу з іммобілізованим хелатоутворючим реагентом з утворенням комплексу з еквімолекулярним співвідношенням компонентів;
- б) утворення на поверхні модифікованих СГ комплексів вищої стехіометрії;
- в) реакції заміщення за участю іммобілізованих комплексів металів;
- г) утворення різновідмінних комплексів металів на поверхні сорбентів, модифікованих хелатоутворючими реагентами;
- д) конкурентні реакції у системі іон металу – комплексоутворюючий реагент у розчині і на поверхні сорбенту.

Реагенти, що застосовуються у сорбційно-спектроскопічних методах, мають відповідити наступним вимогам, а саме: модифікатори і продукти їх перетворень повинні бути стійкі у часі, до впливу сонячного світла, атмосфери і температури, а також малорозчинні у воді, отже добре утримуватися у фазі сорбенту.

2.2.1. Аміни і четвертинні амонієві солі аліфатичної та гетероциклічної природи

Силікагель, просочений діетанол- або моноетаноламіном, запропонований для вилучення сірководню, сірковуглецю, метилсірководню і діоксиду сірки. Сорбція речовин обумовлена їхньою хімічною взаємодією з амінами. На відміну від газів кислотного характеру, CH_3SH інертний до моноетиламіну і діетиламіну, тому відбувається різке зниження його адсорбції на модифікованому силікагелі порівняно з немодифікованим.

Методика визначення 0,01–3,0 мкмоль/л $\text{Co}^{(II)}$, $\text{Ni}^{(II)}$, $\text{Cu}^{(II)}$, $\text{Zn}^{(II)}$, $\text{Cd}^{(II)}$ і $\text{Pb}^{(II)}$ у річковій і промислових стічних водах полягає у попередньому вилученні іонів металів силікагелем, модифікованим $\text{N,N,N',N'-тетра(2-амінофеніл)-етилендіаміном}$, з наступним їх елююванням 0,13 моль/л розчином тартратної кислоти при pH 3 та спектрофотометричним детектуванням.

Кремнеземи, модифіковані Фен у різний спосіб, запропоновані для визначення Феруму. Сорбційно-фотометричне визначення $\text{Fe}^{(II)}$ здійснюють за допомогою пластиинок, виготовлених з модифікованого КГ кремнієвої кислоти. ІП на основі Фен, адсорбційно закріплена на СГ, запропонований для сорбційно – СДВ та візуального тест-визначення вмісту у воді Феруму у різних ступенях окиснення. Гідрофобний К3 (СГ-Ф), модифікований цим реагентом, застосовано в індикаторних трубках (ІТ) для визначення. Реакція утворення різновідповідного комплексу $\text{Ag}^{(I)}$ з Фен та сульфофталейновими барвниками (бромпірогалоловий червоний або бромфеноловий синій) на поверхні Фен-СГ лежить в основі СДВ та візуального тест-визначення Аргентуму у воді.

Твердофазний хемілюмінесцентний реагент на основі люцигеніну ($\text{N,N-диметилбіакрилілін дінітрату}$), іммобілізованого на поверхні СП, запропоновано для визначення ванадію (IV) і феруму (II). МВ становить, мг/л: $\text{V}^{(IV)} - 0,7$, $\text{Fe}^{(II)} - 0,8$. Реагент придатний для проведення більше як 200 аналізів у проточному режимі без додаткової регенерації.

Іммобілізація високомолекулярних ЧАС на високодисперсних КЗ дозволяє отримати твердофазні реагенти з аніонообмінними властивостями. СГ, модифікований Алікватом 336S, кількісно вилучає бісмут (III) з 0,01 моль/л розчину лимонної кислоти з pH 3. Заключне спектрофотометричне визначення бісмуту здійснюють у формі йодидного комплексу. Методика придатна для визначення бісмуту у сплавах у присутності плюмбуму, цинку, стибію і стануму. СГ, імпрегнований Адогеном 464, запропонований для сорбційно-атомно-абсорбційного (полум'яна та електротермічна атомізація) визначення кобальту (II), купруму (II) та хрому (VI).

Іммобілізовані на кремнеземних сорбентах солі дидециламіноетил-бета-тридециламонію (ЧАС1), тринонілоктадециламонію (ЧАС2), N-метил-N,N,N',N'-пентадецилпетилдіамонію (біс-ЧАС) запропоновані для концентрування і визначення металів у формі ацидокомплексів: тіоцанатних

[Fe (III), Co (II), Cu (II), Bi (III)], йодидних [(Hg (II), Bi (III)], саліцилатних [Fe(III)] та аніонів (CrO_4^{2-} , MnO_4^-). Заключне визначення проводять після елюювання металів методами AAC (Co, Cu) та ХЛ (Co у солях Ni²⁺), або безпосередньо у фазі концентрату методом СДВ чи візуально за стандартною кольоровою шкалою (Hg, Co, Fe, Bi, Cr, Mn). Тест-методи визначення Co (II), Fe (III) і Bi (III) у питній і природній водах при їхньому вмісті на рівні ГДК ґрунтуються на утворенні забарвлених іонних асоціатів відповідних ацидокомплексів металів із ЧАС, закріпленими на поверхні СГ. Визначення не заважають макро- і мікрокомпоненти природної води. Міцне утримування модифікатора на поверхні СГ дозволяє здійснювати концентрування визначуваних речовин як у статичному, так і у динамічному режимі.

При взаємодії хромофорних і люмінесцентних індикаторів аніонного типу (МО, Пікр і Фл) з СГ, модифікованими ЧАС, на поверхні утворюються іонні асоціати зі співвідношенням компонентів ЧАС 1, 2 (біс-ЧАС) : індикатор – 1 : 1 (2). Неорганічні і коротколанцюгові органічні аніони не витісняють закріплені індикатори з поверхні у розчині. Однак аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) вступають у реакцію обміну на межі розділу фаз, внаслідок якої еквімолекулярні кількості індикаторів переходят у розчин. Детектування реагенту, що витісняється у розчин з поверхні сорбента, здійснюють спектрофотометричним, люмінесцентним методами або візуальним тестуванням. На цьому принципі базуються відповідні методики визначення мікрокількостей алкілсульфатів та алкілсульфонатів у природній та стічних водах:



або

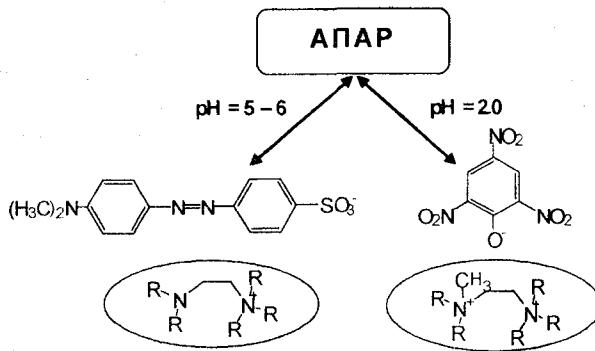
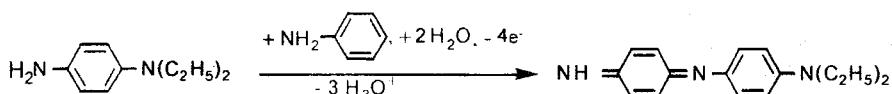


Рис. 10. Схема взаємодії аніонних поверхнево-активних речовин з іммобілізованими на СГ іонними асоціатами ЧАС 1 та біс-ЧАС з МО і Пікр відповідно.

ЧАС-СГ, модифіковані хелатоутворюючими сульфореагентами – алізарином С, еріохромціаніном (ЕХЦ), арсеназо III, сульфарсазеном (СА), ксилено-ловим оранжевим (КО), метилтимоловим синім (МТС) та їхніми комплексними сполуками, запропоновані для сорбційно-фотометричного, а також тест-визначення Al, U, Th та Pb у водах різних категорій та продуктах харчування.

Слідові кількості перехідних і лужноземельних металів з води концентрували СГ, обробленим сумішшю рідкого аніоніту Алікват 336 та еріохромчорного Т. Лужні метали й іони амонію не сорбуються цим аніонітом. Сорбовані метали елюють розведеним розчином кислоти і визначають атомною абсорбцією. Модифікований сорбент забезпечує 250-кратне концентрування металів. На цій основі розроблено метод колонкової хроматографії для концентрування іонів Fe (II), Cu (II), Pb (II), Ca (II) і Mg (II) з води і розчинів солей натрію, калію й амонію.

В основу ІТ для тест-визначення аніліну покладено реакцію окисної конденсації його з іммобілізованим на Сх С-120 N, N-діетіл-п-фенілендіаміном:



Оптимальними виявилися умови, коли реагент знаходився як у розчині, так і на поверхні сорбента. Концентрацію аніліну у розчині визначають, вимірюючи довжину забарвленої у фіалковий колір зони, що утворюється в ІТ. МВ аніліну становить 0,015 мг/л, час одного елементовизначення – 20 хв.

2.2.2. Макроциклічні ліганди

Метою іммобілізації краун-етерів на поверхні СГ було зменшення токсичності реагентів шляхом їхнього закріplення на поверхні та заміни екстракції сорбцією. З хлороформних розчинів СГ вилучає лише цис-син-цис (ізомер А) дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6). Збільшення конформаційної жорсткості, деформація порожнини макроцикли та появі стеричних ускладнень при його іммобілізації призводить до зміни комплексоутворюючих властивостей крауну. Внаслідок іммобілізації макроциклічний ліганд втраче здатність взаємодіяти з іонами металів за механізмом хазайн-гість, і у кислому середовищі набуває властивостей аніонообмінника. Іммобілізований ДЦГ18К6 кількісно та вибірково щодо іонів K⁺ та Pb (II) вилучає Tl (III). ДЦГ18К6-СГ запропоновано для сорбційно-СДВ визначення талію у технологічних розчинах з високим вмістом іонів важких (ВМ), лужних (ЛМ) та лужноземельних металів (ЛЗМ). Пробопідготовка включає операцію окиснення Tl (I) до Tl (III) бромід-броматною сумішшю. За чутливістю запропонована методика поступається лише сорбційно-атомно-абсорбційній (СААС) з використанням ППУ, яка передбачає концентрування з 2 л розчину на наважку ППУ масою 0,2 г. Порівняно з молібдофосфат-ППУ іммобілізований краун є більш вибірковим щодо іонів Na⁺, NH₄⁺, K⁺ та Pb (II), що дуже важливо при аналізі стічних вод. Крім того, методика значно експресніша та менш трудомістка.

Кремнеземи, модифіковані макроциклічними лігандами – азазнаголом дібензо-18-краун-6 (N₄), діаза-18-краун-6 (ДАК), октаетилпорфиріном (ОЕП) і 8,9,17,18-дібензо-1,7-діоксо-4,10,13,16-тетраазациклооктадеканом, застосо-

вані для розділення Cd (II), Co (II), Mg (II), Ni (II), Pb (II) і Zn (II). При pH 6,7 з поверхні СГ, модифікованого ДАК, елюювали метали у такій послідовності Cd > Co > Mg, а при pH 4,0 у послідовності - Zn > Pb > Ni. При модифікуванні СГ ОЕП та 8,9,17,18-дibenзо-1,7-діоксо-4, 10,13,16-тетраазациклооктаде-каном ряди утримання змінюються: у першому випадку Mg > Co > Cd (pH 6,7), а у другому - Ni > Pb > Zn (pH 4). При іммобілізації на СГ одночасно двох реагентів ряди утримання іонів металів змінюються, причому спочатку відбувається елюювання іонів кобальту (II) і плюмбуму (II). К3, модифікований N₄, запропоновано для сорбційно-AAC визначення Cu (II) та Co (II).

Іммобілізацію на амінопропілсилікателі тетрафенілпорфиріна отримані сорбенти для високоефективної рідинної хроматографії. Сорбенти забезпечують практично повне розділення Sn (IV), In (III) і Zn (II) у варіантах нормальних й обернених фаз, а також аніонного обміну.

Кварцеві капілярні колонки (С-Ф), внутрішня поверхня яких іммобілізована гексаоксациклозахромом (ГОЦАХ), були застосовані для проточно-фотометричного визначення плюмбуму (II) у режимі on-line сорбційного концентрування з MB 6 мкг/л. Продуктивність становила 17 проб/год. On-line модифікацію колонки і сорбцію іонів плюмбуму в автоматизованому режимі здійснювали за допомогою потокорозподільчої системи, принцип роботи якої показано на рис. 1. Проба з пробовідбірного пристрою за допомогою перистальтичного насосу надходить до системи, проходить крізь сорбційну колонку, змішується з потоками фотометричного реагенту (піридилазонафттолу, ПАР) і буфера, сегментується повітрям і після перемішування у змішувальній спіралі потрапляє у проточну кювету безупинно працюючого фотометра, де вимірюється поглинання розчину. Для on-line модифікації сорбційної колонки перед пробою у систему подається розчин модифікатора – ГОЦАХ.

2.2.3. N, O-реагенти

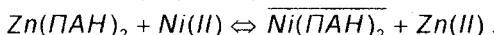
8-Оксихінолін (Ох) є одним з найефективніших екстракційних реагентів на іони металів. З огляду на тенденцію направленого зниження токсичності методів аналізу та їхньої трудомісткості, не дивно, що увага багатьох авторів була спрямована на розробку способів іммобілізації Ох на поверхню сорбентів різного типу та методів його аналітичного застосування. Іммобілізований на СГ Ох (Ох-СГ) запропоновано для попереднього концентрування слідових кількостей іонів металів з морської води з наступним їх детектуванням методами мас-спектрометрії, AAC у режимі on-line та інверсійної вольтамперометрії. Вибірковість досягається завдяки різній кінетиці сорбції Al (III), Fe (III), Cd (II), Cu (II), Co (II), Mg (II) з водних розчинів Ох-СГ. Так, при pH 6 кількісна сорбція Cu (II) досягається за 10 хв, а Zn (II) за 30 хв. Ох-СГ було застосовано також для концентрування рідкісноземельних елементів з природних вод і відділення їх від Барію. На основі Ох-СГ розроблено методики визначення органічних речовин, зокрема нітрофенолу і хлорфенолу, при їх вмісті у воді вище ГДК.

Для визначення алюмінію (ІІІ) і мангану (ІІ) у присутності феруму (ІІІ) запропоновано силікагель C_{16} , модифікований сумішшю реагентів – ОЕП і 5-фенілазо-8-гідроксихіноліном у співвідношенні 5 : 1. Детектування іонів металів в елюаті здійснюють спектрофотометричним методом за реакцією з КО.

Силікагель, модифікований піридилазонафтотолом (ПАН-СГ), застосовано для концентрування і розділення іонів Cu (ІІ), Co (ІІ), Ni (ІІ) при їхньому вмісті у розчині на рівні мг/л. Іони купруму при pH 5–7 сорбуються у динамічних і статичних умовах з коефіцієнтом концентрування 200 мл/г. Визначення купруму (ІІ) проводять після десорбції 0,1 М розчином тіосечовини або 0,03 М розчином соляної кислоти. Визначення купруму (ІІ) не заважають < 0,1 мг Cr (VI), 2 мг Zn, 0,2 мг Mn (ІІ), 3 мг Ca (ІІ) і 3 мг Mg (ІІ). ПАН-СГ запропоновано також для СДВ та візуального тест-визначення кобальту (ІІ).

Лінійно-колористичний та проточно-фотометричний з on-line сорбційним концентруванням методи визначення Cu (ІІ), Mn (ІІ) та суми важких металів базуються на використанні IT та сорбентів на основі КГ та СГ-Ф, модифікованих ПАН.

На основі СГ, модифікованого піридил- або тіазолілазонафтотолатом цинку (ІІ), розроблено сорбційно-ТСФ та візуальний тест-метод для визначення нікелю (ІІ) у воді при його вмісті на рівні і нижче ГДК (МВ = 3 мкг/л). В основі методу лежить гетерофазна реакція:



Мікро- та макрокомпоненти води не заважають визначенню.

Запропоновано нову тест-форму для визначення U (VI) у фазі сорбенту методом СДВ із застосуванням іммобілізованого на Сх С-120 2-(5-бром-2-піридилазо)-5-дієтиламінофенолу (5-Br-ПААФ). Межа виявлення становить 35 нг урану при об'ємі проби 10 мл.

Іммобілізований на СГ 4-(2-тіазолілазо)нафтотол (ТАН-СГ) запропонований для високочутливого і вибіркового визначення Cu, Co, Zn у воді та біологічних об'єктах. Силохром С-120, модифікований 4-(2-тіазолілазо)резорцином (ТАР-Сх) застосовано для СДВ та візуального тест визначення Co (ІІ), Pd (ІІ) і U (VI) на рівні 0,005–0,03 мкг/мл.

Іммобілізований цинкон (2-карбокси-2'-окси-5'-сульфоформазіл-бензопол) ефективно вилучає іони Na (І), K (І), Mg (ІІ), Ca (ІІ), Al (ІІІ), Zn (ІІ), Cd (ІІ), Pb (ІІ), Mo (ІІ), Fe (ІІІ), Co (ІІ), Ni (ІІ), Cr (ІІІ) з водних розчинів їхніх солей при pH 1–9. Розроблено методику сорбційно-ААС визначення зазначених іонів металів після елюювання їх з поверхні модифікованого сорбенту розчинами соляної або хлорної кислот. Цинкон-СГ використаний як для розділення елементів, так і для очищення розчинів різних солей від домішок цинку (ІІ), плюмбуму (ІІ), кадмію (ІІ), купруму (ІІ).

Розділення іонів Pb (ІІ), Cu (ІІ), Cd (ІІ), Co (ІІ), Zn (ІІ), Ni (ІІ), Mn (ІІ) у режимі on line здійснюють на картриджах, заповнених СГ з іммобілізованою гідроксамовою кислотою. Градуувальні графіки лінійні у широкому інтервалі концентрацій 0,01–5,0 мг/л. МВ складають, мкг/л: Cu (ІІ), Co (ІІ), Zn (ІІ) і Ni (ІІ) – 5–10, Pb (ІІ) – 20, Cd (ІІ) – 30. Модифікований сорбент використаний для аналізу водопровідної води.

Для попереднього концентрування слідових кількостей іонів перехідних металів запропоновано СГ, модифікований п-третбутил-калікс [4] аренетрагідроксамовою кислотою. Вивчено умови сорбції іонів Fe (III), Co (II), Pb (II), Cd (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II) і Cu (II) в області pH 2–7. Розроблено методику хроматографічного визначення купруму (II), цинку (II) і мангану (II) у природних та інших водах.

Принцип визначення хлориду і фториду у воді базується на конкурентній реакції, що відбувається на межі розділу фаз. До розчину галогенідуна додають у надлишку іон металу, що утворює з ним стійкий комплекс. У випадку хлориду – це меркурій (II), а у випадку флуориду – цирконій (IV). При цьому у розчині утворюється комплекс найпростішої стехіометрії $MHal^{(n-1)+}$. Далі у розчин додають модифікований дифенілкарбазоном (Cl^-) або КО (F^-) КЗ. Незакомплексований метал реагує з іммобілізованим реагентом з утворенням на поверхні забарвленим продукту. Чим вища концентрація галогеніду-іону у розчині, тим нижча рівноважна концентрація іону металу і, відповідно, менш інтенсивне забарвлення модифікованого сорбента (менша довжина забарвленої зони в індикаторній трубці).

ДФКон, іммобілізований на СГ, запропонований також для високочутливого та вибіркового визначення молібдену у морській солі та лікарських препаратах СДВ і тест-методами.

2.2.4. S, N- і S-реагенти

Іммобілізований на СГ тіол застосовано для попереднього вилучення слідових кількостей Кадмію і Купруму з наступним ААС визначенням їх у сольових опадах хлориду натрію.

Силікагель, модифікований тіокетоном Міхлера [ТКМ, 4,4-Біс-(диметила-міно) тіобензофенон] запропоновано для СДВ визначення аргентуму (I). MB становить 0,04 мг/л, що на порядок нижче межі виявлення при застосуванні оптично прозорих целюлозних мембран. Заважають визначення Аргентума як і в розчині іони Купруму, Меркурію, Ауруму та Паладію.

Дитизон відомий як один з найбільш чутливих реагентів на іони металів, що мають високу спорідненість до атому сірки. Його недоліком є низька вибірковість, нерозчинність у воді, а отже, необхідність застосування токсичних органічних розчинників, а також недостатня стійкість у розчинах. Твердофазні реагенти: $H_2Dz\text{-}CG$ та $Zn(HDz)_2\text{-}CG$, отримані адсорбційним закріпленням дитизону (H_2Dz) та його комплексу із цинком запропоновані для високочутливого і вибіркового СДВ та візуального тест визначення Ag (I) та Hg (II) відповідно. У 0,1–1,0 М розчині HCl з іммобілізованим $Zn(HDz)_2$ взаємодіє лише Hg (II) з утворенням на поверхні (за обмінним механізмом) комплексу $Hg(HDz)_2$.

Методики сорбційно-фотометричного, а також тест-визначення купруму (II) і меркурію (II) базуються на використанні іммобілізованих на СГ дієтілдитіокарбамінатів Плумбуму та Купруму відповідно.

Для попереднього концентрування паладію (II) при його визначенні у морській воді застосовують СГ, модифікований тіоналідом. У статичних умовах Pd (II) кількісно вилучається з розчинів при pH < 8 упродовж 10 с. ААС детектування металу здійснюють після його елюювання 20 мл 0,2 М розчину тіосечовини у 0,1 М HCl.

2.2.5. Оксигенвмісні реагенти

Індикаторні трубки на основі 1-нітрозо-2-нафттолу (НН), нековалентно іммобілізованого на СГ-C₁₆, запропоновані для тест-визначення кобальту (II). MB становить 0,03 мг/л, час одного елементовизначення дорівнює 8 хв. Детектування аналітичного відгуку здійснюють лінійно-колористичним способом.

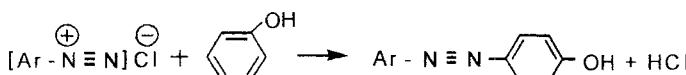
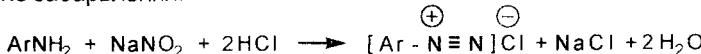
Кремнеземи, модифікований за динамічних умов додецилбензолсульфоновою кислотою, використовують для іонохроматографічного розділення перехідних металів з наступним їхнім фотометричним детектуванням. Як елюенти використовують розчини солей стронцію з комплексоутворюючими добавками: цитратна, тартратна, оксалатна, пірофосфатна та дипікринова кислоти. Встановлено оптимальні умови для вибіркового визначення Cu (II), Ni (II), Pb (II), Co (II), Cd (II), Fe (II) і Mn (II). Тривалість аналізу не перевищує 25 хв.

Віddлення індію (III) від супутніх елементів здійснюють на колонці, заповненій СГ з іммобілізованою на ньому сумішшю високомолекулярних та ізомерних тритинних карбонових кислот C₁₀ – Versatic 10. In (III) кількісно сорбується з ацетатних буферних розчинів з pH 4,5–6,0 і десорбується розчинами мінеральних кислот. Іони Fe (III), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cu (II) і U (VI), Cr (III), Al (III), Ti (III), Ga (III), Zr (IV) і Th (IV) за цих умов не вилучаються і можуть бути віddлені шляхом підбору відповідної рухливої фази. Наведено приклади розділення сумішей Al (III) – In (III) – Ga (III) – Th (IV), UO₂ (II) – In (III) – Zr (IV) і La (III) – In (III) – Th (IV).

Для аналізу об'єктів довкілля запропоновано сорбційне концентрування слідових кількостей Cd (II), Cu (II), Mn (II), Zn (II) і Fe (III) здійснювати СГ, модифікованим 1-феніл-3-метіл-4-стеароїл-5-піразолоном при pH > 6. Купрум (II), манган (II) і цинк (II) у водопровідній воді визначають ААС методом після їх елюювання з поверхні сорбенту 1 М розчином соляної кислоти.

Іммобілізовані на СГ оксантрахіони (морін, кверцетин та алізарин) виявилися перспективними ТР для вибіркового визначення Цирконію і Стануму у сплавах, та флуориду у воді. Визначення флуориду ґрунтуються на конкуруючій реакції в системі іммобілізований на СГ Аліз – розчин флуориду у надлишку солі цирконію.

1-Нафтотол, включений до КГ кремнієвої кислоти, вступає у реакцію азосполучення з продуктами діазотування аніліну, внаслідок чого на поверхні з'являється інтенсивне забарвлення:

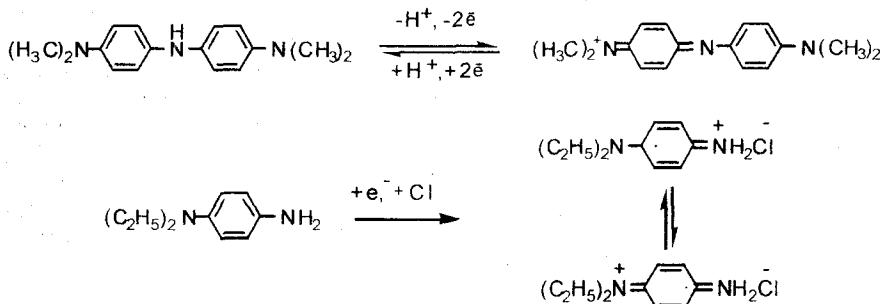


Ці реакції покладено в основу сорбційно-спектрофотометричного та візуального тест-визначення аніліну у розчині з MB 0,05 та 0,02 мг/л.

3.2.6. Окисно-відновні індикатори

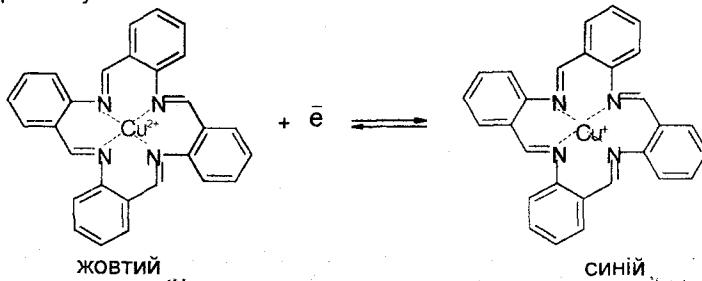
Хіононімінові індикатори – зелений Біндшедлера (ЗБ) та 2,6-дихлоріндофенол (ДХІФ), іммобілізовані на СГ-SO₃H та СГ-ТА відповідно, запропоновані для сорбційно-спектрофотометричного візуально-колористичного визначення аскорбінової кислоти та феруму (II). Сорбент, яким заповнюють ІТ, додатково модифікують поверхнево-активними речовинами для зменшення гідрофобності носія. При визначенні відновників кінець ІТ опускають у розчин аналіту на глибину 2–3 мм. Під дією змочування та капілярного ефекту розчин надходить в ІТ. Після досягнення фронтом рідини верхнього кінця трубки її виймають з розчину і вимірюють довжину зони, що змінила забарвлення. Час визначення становить 3–5 хв, об'єм проби – 0,04–0,06 мл.

ЗБ та N,N-діетіл-n-фенілендіамін (ДПФДА), іммобілізовані на СГ-SO₃H, запропоновані для сорбційно-спектрофотометричного і тест-визначення (ІТ) залишкового активного хлору у воді. Закріплення ЗБ здійснювали сорбцією його окисненої форми, а потім іммобілізованій на поверхні реагент відновлювали аскорбіновою кислотою. При взаємодії хлору з ДПФДА та відновленої формою ЗБ на межі розділу фаз відбуваються реакції:



Утворюються продукти червоного (червоний Вюрстера) та зелено-кольорів відповідно. Діапазон визначуваних концентрацій становить 0,05–3,0 (ІТ) та 0,005–0,1 мг/л (візуально-колористичний метод індикації).

На основі адсорбційно іммобілізованого на КЗ комплексу купруму (ІІ) з тетрабензотетраазациклогексадецином запропоновано ТР для сорбційно-спектрофотометричного (МВ 0,91 мг/л та 0,06 мгл) та візуального тест визначення (МВ 0,50 и 0,025 мг/проба) анальгіна й аскорбінової кислоти. Визначення ґрунтуються на гетерогенній окисно-відновній реакції, що протікає при pH розчину 9–11:



2.2.7. Водорости

Силікагель, модифікований водоростями *Chlorella Vulgaris*, запропоновано для попереднього концентрування іонів токсичних металів (Co, Ni, Pb, Cd та ін.) з водних розчинів з наступним їх AAC визначенням. Хроматографічне вилучення Плюмбуму з водних розчинів здійснюють іммобілізованими на СГ морськими водоростями *Algal*. Pb (II) визначають після десорбції сумішшю нітратної та хлоридної кислот. Адсорбційна ємність модифікованого сорбенту за Плюмбуумом після 20 циклів адсорбції-елювання зменшується на 15 %. Сорбент може бути застосований також для кількісного вилучення Цезію із високомінералізованих розчинів.

2.2.8. Неорганічні реагенти

Окрему групу складають сорбовані на кремнеземних сорбентах солі металів, оксидні і гидроксидні плівки, гетерополісполуки.

Солі іонів металів. Модифіковані неорганічними солями КЗ призначені для визначення речовин, здатних вступати у реакції комплексоутворення, осадження чи окиснення-відновлення з іонами металів, що закріплені на поверхні (запущені до фази КГ) сорбента.

Відділення Tl (III) від Cd (II), Al (III), Ni (II), Fe (III), Ag (I) і Pb (II) пропонується проводити із суміші мурашиного кислота – бутанол силікагелем, модифікованим молібдатом натрію.

Для визначення ароматичних сульфуровмісних гетероциклічних сполук у фракціях сланцевого дьогтю запропонованій хроматографічний метод із застосуванням СГ з адсорбованим на його поверхні паладію (IV) хлоридом. Детектування здійснюють УФ-спектроскопією або полум'яною фотометрією.

У статичних умовах вивчена сорбція іонів цезію на силікагель, іммобілізований комплексом тетраціанокупратом (I) калію. Швидкість іонного обміну Калію на Цезій зростає зі зменшенням ємності сорбенту щодо зазначеного комплексу купруму (I). Сорбент може бути використаний і у динамічному режимі.

Визначення оксидів нітрогену у повітрі проводять за допомогою окисної й індикаторної систем на основі модифікованих КЗ. Силікагель окисної трубки просочують кислим розчином калію перманганату, а індикаторної трубки – розчином, що містить калію йодид, крохмаль, тіосульфат і натрію хлорид.

Солі кобальту (III) та феруму (III), включені до КГ кремнієвої кислоти, застосовані для ТСФ визначення нафтолових естерів у парфюмерних виробах та алкогольних напоях з MB 0,05 та 11 мг/л, відповідно.

Оксиди і гідроксиди металів. Визначення органічних відновників у пробах води здійснюють проточно-інжекційним методом із застосуванням твердофазного реактора на основі оксиду плюмбууму (IV), іммобілізованого на поверхні КЗ. Вміст органічних речовин у воді визначали, вимірюючи (спектрофотометрично з ПАР або AAC методом) концентрацію іонів плюмбууму (II), що утворилися при відновленні Pb (IV).

Гетерополісполуки. Молібдофосфорні ГПС є одними з кращих аналітичних реагентів на відновники. Окиснені жовті форми молібдофосфорної кислоти, її амонійної солі, а також РВ, включені у КГ, при взаємодії з відновниками переходять у сині форми. При контакті синіх форм з окисниками

спостерігається обернений перехід їх у жовту форму. Модифіковані КГ витримують як мінімум 30 циклів окиснення-відновлення.

Ксерогель, модифікований одночасно РВ і купрумом (ІІ), запропонований для ТСФ і тест-визначення аскорбінової кислоти та гідразинів. Модифікований КГ витримує до 10 циклів у режимі окиснення-відновлення.

Основні хіміко-аналітичні характеристики іммобілізованих реагентів наведено у додатку.

Таким чином, новий науковий напрям, пов'язаний із розробкою і застосуванням у хімічному аналізі реагентів, іммобілізованих на поверхні кремнеземних носіїв, виявився великою перспективним з кількох причин. Застосування ТР дозволяє підвищити чутливість і вибірковість визначення багатьох елементів. Зниження МВ досягається завдяки концентруванню визначуваних інгредієнтів з відносно великого об'єму розчину у фазі сорбенту. На відміну від екстракційного концентрування такі методи не вимагають використання органічних розчинників, а тому безпечно для здоров'я і навколошнього середовища. Самі сорбенти дешеві, нетоксичні, добре відокремлюються від розчину, а концентрати, у більшості випадків, стійкі у часі і зручні для транспортування до лабораторії, що робить аналіз експресним й економічним. Поліпшення вибірковості аналізу обумовлене тим, що при іммобілізації органічні реагенти завдяки геометричним особливостям закріплення ліганду на поверхні КЗ, у більшості випадків, змінюють свої комплексоутворюючі властивості, зокрема дентатність.

Подальший розвиток цього напряму в аналітичній хімії вимагає встановлення хімізму процесів іммобілізації реагентів на поверхні твердих носіїв. Вивчення хімізму взаємодії реагентів різних класів з поверхнею носіїв і встановлення закономірностей комплексоутворення за участю лігандинів, закріплених на поверхні, має значно розширити аналітичні можливості методів з використанням нековалентно іммобілізованих реагентів.

2.3. ПРИКЛАДИ КОМБІНОВАНОГО СПЕКТРОСКОПІЧНОГО Й ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ РЕЧОВИН У ВОДІ

Визначення Аргентуму. ІП – СГ, модифікований Фен ($a = 0,2 \text{ ммоль/г}$). У склянці ємністю 250 мл до проби води (50 мл) додають 2,5 мл 0,1 ммоль/л розчину бромпірогалолового червоного, 2,0 мл 0,3 ммоль/л розчину ЕДТА, 1,0 мл 20 %-вого розчину уротропіну та 0,200 г Фен-СГ і перемішують магнітною мішалкою впродовж 10 хв. Аналітичний відгук вимірюють візуально або методами ТСФ чи СДВ. У першому випадку інтенсивність забарвлення вологого сорбенту порівнюють з кольоровою шкалою, побудованою аналогічно при використанні стандартних розчинів AgNO_3 (10 мл) з концентрацією 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 та 8,0 мкмоль/л. У другому випадку сорбент вміщують у кювету ($l = 0,1 \text{ см}$) і вимірюють його поглинання при $\lambda = 630 \text{ нм}$ фотометром КФК-3. В останньому випадку сорбент відокремлюють центрифугуванням, висушують при $T = 353 \pm 5 \text{ К}$ упродовж 2 год і вимірюють R сорбенту проти MgO при $\lambda = 630 \text{ нм}$. У другому та третьому варіантах концентрацію аргентуму визначають за градуувальними графіками у координатах $A_{630} = f(C)$ та $F(R) = f(C)$, побудованими за аналогічних умов. МВ становить 1 мкг Ag у пробі. Макро- і мікрокомпоненти води, при їхньому вмісті на рівні ГДК, не заважають визначенню.

Визначення лабільних форм Cu (II) і загальної концентрації Купруму у воді. ІП – ТАН-СГ ($a = 2,5$ мкмоль/г). У склянку ємністю 150 мл вміщують пробу води ($V = 10 - 100$ мл), додають розраховану кількість 4 моль/л розчину NaCl (до загальної концентрації 0,5 М), 0,1 мл 0,1 моль/л розчину натрію флуориду і 1,0 мл цитратного буферного розчину з pH 3,5. Отриманий розчин перемішують з 0,200 г ІП упродовж 15 хв.

Аналітичний відгук вимірюють візуально або методами ТСФ чи СДВ. У першому випадку інтенсивність забарвлення вологого сорбенту порівнюють із кольоровою шкалою, побудованою наступним чином. У сім стаканів ємністю 100–150 мл вводять по 10 мл бідистильованої води, різні об'єми (0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 та 1,5 мл) розчину купруму (II) нітрату з концентрацією 10 мкг/мл, і всі компоненти, як зазначено вище, перемішують упродовж 15 хв. Колір сорбентів змінюється від блідо-рожевого до фіалкового. У другому випадку сорбент вміщують у кювету ($l = 0,1$ см) і вимірюють його поглинання фотометром КФК-3 при $\lambda = 560$ нм. Вимірювання R сорбенту (при $\lambda = 560$ нм проти MgO) проводять після його відокремлення центрифугуванням і висушуванням при $T = 353 \pm 5$ К упродовж 2 год. У другому та третьому варіантах концентрацію Купруму визначають за градуальными графіками у координатах $A_{560} = f(C)$ та $F(R) = f(C)$, побудованими за аналогічних умов. MB становить 0,01 мг/л Cu при об'ємі проби 100 мл.

Загальний вміст Купруму у воді визначали після УЗ обробки проби у присутності HNO_3 .

Визначення Купруму не заважають макрокомпоненти води, іони важких металів при їхньому вмісті на рівні ГДК, а також $Fe \leq 10$ мг/л у присутності 0,01 М NaF, $\leq 0,5$ мкг/л Со та $\leq 0,1$ мг/л Zn.

Сорбційно-СДВ визначення меркурію (II) у воді. ІП – Zn (HDz)₂-СП ($a = 8,0$ мкмоль/г). До аліквотної частини води (10 мл) додавали 1,0 мл 1,0 моль/л сульфатної кислоти і перемішували з 0,020 г ІП упродовж 10 хв.

Аналітичний відгук вимірюють візуально або методами ТСФ чи СДВ. У першому випадку інтенсивність забарвлення вологого сорбенту порівнюють із кольоровою шкалою, побудованою наступним чином. У сім стаканів ємністю 100–150 мл вводили по 10 мл бідистильованої води, різні об'єми розчину меркурію (II) нітрату з концентрацією 10 мкг/мл (0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 та 2,0 мл), і всі компоненти, як зазначено вище, перемішують упродовж 10 хв. Колір сорбентів змінюється від блідо-фіалкового до жовто-гарячого. У другому випадку сорбент уміщують у кювету ($l = 0,1$ см) і вимірюють його поглинання при $\lambda = 495$ нм на фотометрі КФК-3. В останньому випадку сорбент відокремлюють центрифугуванням, висушують при $T = 353 \pm 5$ К упродовж 2 год і вимірюють R сорбенту проти MgO при $\lambda = 495$ нм. У другому та третьому варіантах концентрацію Меркурію визначають за градуальными графіками у координатах $A_{495} = f(C)$ та $F(R) = f(C)$, побудованими за аналогічних умов. MB становить 0,01 мг/л Hg (II) при об'ємі проби 50 мл. Макро- і мікрокомпоненти природної води не заважають визначення.

Визначення Флуориду. ІП – іммобілізований на СГ алізарин. Для аналізу відбирають 500 мл води, додають розчин BaCl₂ для відокремлення сульфат-іонів. Після відстоювання аліквотну частину прозорого розчину (100 мл) переносять у стакан ємністю 250 мл, додають 0,1 мл 1,0 моль/л HCl (для створен-

носять у стакан ємністю 250 мл, додають 0,1 мл 1,0 моль/л HCl (для створення pH 3,0), 0,5 мл розчину Zr (IV) з концентрацією 0,01 моль/л і перемішують магнітною мішалкою з 0,200 г Alz-CГ упродовж 15 хв.

Аналітичний відгук вимірюють візуально або методом ТСФ. У першому випадку інтенсивність забарвлення вологого сорбенту порівнюють із кольоровою шкалою, побудованою аналогічно у діапазоні 0,2–2,0 мг/л. У другому випадку сорбент уміщують у кювету ($l = 0,1$ см) і вимірюють його поглинання при $\lambda = 555$ нм на фотометрі КФК-3. Концентрацію флуориду визначають за градуювальним графіком у координатах $A_{555} = f(C)$, побудованими за аналогічних умов. МВ становить 0,2 мг/л. Макро- і мікрокомпоненти природної води не заважають визначенню.

Визначення АПАР у воді. Індикаторний порошок – ЧАС1-СГ, модифікований флуоресцеїном (а = 0, 12 ммол/г). Пробу води (50 мл) з вмістом АПАР (натрію додецилсульфату) 1–150 мкг та pH 8–9 перемішують з 0,050 г ІП упродовж 30 хв. Концентрацію Фл, що перейшов до розчину, визначають люмінесцентним методом. Градуювальний графік будується за аналогічних умов з використанням стандартних розчинів АПАР. Рівняння графіка має вигляд I (відн. од.) = 150 C (мг/л) + 41. Межа виявлення АПАР становить 0,01 мг/л при об'ємі проби 50 мл. Заважають визначенню гумінові речовини і фульвокислоти при їхньому вмісті у воді вище 0,5 мг/л та 10 мг/л відповідно.

Визначення Стануму у Цинку високої чистоти. ІП – кверцетин-СГ. Наважку сплаву ($2,0000 \pm 0,0001$ г) розчиняли в 6,0 мл концентрованої HCl з додаванням 1,0 мл 50 % H_2O_2 . Розчин кип'ятили до розкладу надлишку H_2O_2 , охолоджували, переносили у мірну колбу ємністю 50,0 мл та доводили до мітки 1,0 моль/л NaCl. До аліквотної частини розчину (10,0 мл) у стакані ємністю 50,0 мл додавали 1,5 мл насиченого розчину аскорбінової кислоти, перемішували та залишали на 1–2 хв. Отриманий розчин перемішували з $0,10 \pm 0,01$ г ІП упродовж 10 хв. Сорбент відділяли центрифугуванням та висушували при 335 ± 1 К. Реєстрували R при $\lambda = 420$ нм. Вміст Стануму у сплаві розраховували за градуювальним графіком, для побудови якого використовували серію розчинів (10 мл) з pH 2,0 та такими концентраціями компонентів, моль/л: NaCl – 1,0, Zn (II) – 0,8, HCl – 0,01 та Sn (IV), мкмоль/л: 0, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0 та 10. Рівняння градуювального графіка має вигляд: $\Delta F(R)_{420} = (2,66 \pm 0,01)C$ (мг/л), ($r = 0,998$). МВ Стануму у Цинку становить $0,06$ мг/л ($1,4 \cdot 10^{-4}$ %).

Питання для самоконтролю

1. Які властивості кремнеземних сорбентів роблять їх перспективними матрицями для іммобілізації аналітичних реагентів?
2. Які способи нековалентної іммобілізації аналітичних реагентів Ви знаєте? Назвіть їх основні переваги та недоліки.
3. Які типи модифікаторів і КЗ найчастіше застосовують для отримання твердофазних аналітичних реагентів?
4. Принципи й умови модифікації КГ кремнієвої кислоти методом золь-гель технології.

5. Які реакції лежать в основі сорбційно-спектроскопічних та візуальних тест-методів аналізу?
6. Назвіть основні вимоги, яким повинні відповідати іммобілізовані реагенти та продукти їхніх перетворень.
7. Які способи вимірювання аналітичного відгуку на поверхні КЗ Ви знаєте?
8. Назвіть основні принципи застосування спектроскопії дифузного відбиття у кількісному аналізі.
9. Як впливає товщина шару сорбенту і його дисперсність на величину вимірюваного сигналу?
10. Яким чином можна виміряти дифузне відбиття інтенсивно забарвлених сорбентів?
11. Чи існує залежність між величиною дифузного відбиття сорбентів і λ_{\max} поглинання продуктів на поверхні та точністю сорбційно-СДВ методу?
12. Які основні способи вимірювання поглинання сорбентів методом ТСФ Ви знаєте?
13. Які ще, крім СДВ та ТСФ, носії інформації щодо вмісту визначуваного компонента у сорбаті Ви знаєте?
14. Наведіть приклади застосування ТР різних класів у мікроаналізі.
15. Чим, на Вашу думку, можна пояснити той факт, що розробці твердофазних неорганічних реагентів приділяється значно менше уваги порівняно з іммобілізацією органічних аналітичних реагентів?

Список рекомендованої літератури

- Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 7. – С. 703–712.
- Garg B.S., Sharma R.K., Bhojak N. and Mittal S. Chelating resins and their application in the analysis of trace metal ions // Microchem. J. – 1999. – Vol. 61. – P. 94–114.
- Островская В.М., Запорожець О.А., Будников Г.К., Чернаевская Н.Н. Вода. Индикаторные системы. – М., 2002.
- Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М., 2002.
- Campanella L., Pyrzynska K., Trojanowicz M. Chemical speciation by flow-injection analysis. A review // Talanta. – 1996. – Vol. 43. – P. 825–838.
- Рунов В.К., Тропіна В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журн. анал. хим. – 1996. – Т. 51. – № 1. – С. 71–77.
- Брыкина Г.Д., Крысица Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим. – 1988. – Т. 43. – № 9. – С. 1547–1560.
- Брыкина Г.Л., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим. – 1995. – Т. 50. – № 95. – С. 484–491.
- Кириллов Е.А. Цветоведение.– М., 1987.

ДОДАТОК

Хіміко-аналітичні характеристики
нековалентно іммобілізованих на кремнеземах аналітичних реагентів
(*динамічний режим концентрування, **метод безперервного струменю,
виділені жирним шрифтом – розроблені ТР)

Визначувана речовина	Модифікатор	КЗ	Реагент (проявник)	pH _{опт}	C _{min.} мкг/л (V, мл)	Способ детектування
Метали						
Ag(I)	ТКМ	СГ	-	3.0	4.3	ТФС
Ag(I)	ДМАБР	СГ1	-	1.8-2.0	50 (25)	СДВ
Ag(I)	ДМАБР	СГ-С ₁₆	-		1.0	AAC*
Ag(I)	СХФАР	КГ	-	2-7	100	ТФС
Ag(I)	Фен	СГ	БФС або БПЧ	6,3-6,7	8	СДВ, ВТ
Ag(I)	H ₂ Dz	СП	(ДМАБР)	1-2	50	ВТ
1. Au	ЧАС1	СГ1	Cl-	3.0	7.0 1000	ХЛ, ТСФ
Au	ДМАБР	СГ1	-	2.0	200	СДВ
Bi(III)	ЧАС3	СГ	SCN ⁻	1.3-1.8	100	СДВ, ВТ
Bi(III)	ЧАС1	СГ	I ⁻	3.0	40	СДВ, ВТ
Bi(III)	ЧАС2	СГ	I ⁻	1.0-2.5	3	СДВ, ВТ
Cd(II)	ББТ	КГ	-	9-10	100	ІТ
Co(II)	НН	СГ	H ₂ O ₂	3.5-7.0	10	СДВ, ВТ
Co(II)	НН	СГ-С ₁₆	-	4.0-5.8	30	ІТ
Co(III)	ТАН	СП	-	3.2-4.6	25	СДВ, ВТ
Co(II)	ТАР	Cx C-120	KJ ₃	1.0	20	ВТ
Co(III)	ЧАС1	СГ	SCN ⁻	5-7	1	AAC
Co(II)	N-краун	СГ	-	>6,2	20	AAC
Cu(II)	N-краун	СГ	-	>6,2	10	AAC
Cu(II)	ЧАС1	СГ	SCN ⁻	5-7	1	AAC
Cu(II)	ПАН	СГ-Ф	-	3.0	50	ІТ
Cu(II)	ПАН	КГ	-	2-3	300	ІТ
Cu(II)	ДДТК ₂ Pb	СГ	-	3.1	1	ІТ
Cu(III)	ТАН	СП	-	3.3-4.6	10	СДВ, ВТ
Cu(III)	Фен	СГ	NH ₃ H ₂ O	8.3-8.7	2	СДВ, ВТ
Fe(III)	КО	СГ-Ф	-	2.5	40	ІТ
Fe(III)	КО	КГ	-	2.3	1000	ІТ
Fe(III)	Ох	СГ-С ₁₆	Cu(II)	6-7	250	AAC*
Fe(III)	ДЕГФК	СГ	Zn(II)	6.0	20	AAC*
Fe(III)	ЧАС3	СГ	SCN ⁻	0-2.5	2,0	СДВ, ВТ
Fe(III)	ЧАС3	СГ	Саліцилат	8-9	280	СДВ, ВТ
Fe(II)	ДХІФ	СГ-ТА (СГ-CN)	- кПАР	4.5-6.5	7 10 50	ТФС ВТ ІТ
Fe(II)	Lc	СГ(СП)	-	11.6	0.8	ХЛ**
Fe(II)	Фен	СГ	-	4.8-5.2	5	СДВ, ВТ

Визначувана речовина	Модифікатор	КЗ	Реагент (проявник)	pH _{опт}	C _{min} , мкг/л (V, мл)	Способ детектування
Σ Fe	Фен	СГ	Аск	4.8-5.2	5	СДВ, ВТ
Hg(II)	ДДТК ₂ Cu	Cx,C-80	-	3.0-4.5	30	КМ
Hg(II)	H ₂ Dz	СП	(ДФКид)	4.4-5.1	50	ВТ
Hg(II)	Zn(HDz) ₂	СП	-	0-0.5	5	СДВ, ВТ
Mo(VI)	ЧАС3	СГ	SCN ⁻	0.2 М H ₂ SO ₄	96	СДВ, ВТ
Mo(VI)	ДФКон	СГ	-	2.8-3.5	50	СДВ, ВТ
Mo(VI)	ЛГ	КГ	-	3.0-5.8	0.2	ТФС
Ni(II)	ПАН	КГ	Після відокр. Co(II)	5.2-5.4	100 200	ТФС, ВТ
Ni(II)	Zn(ПАН) ₂	СП	-	3.7-3.9	3.0 (30мл)	ВТ
Ni(II)	Zn(TAH) ₂	СП	-	5.0	2.0 20 (30мл)	ТФС ВТ
Ni(II)	ТАР	Cx C-120	-	7.0	50	КМ
Pb(II)	H ₂ Dz	СП	(ПАР)	7-9	250	ВТ
Pb(II)	ЧАС3 ⁺ КО	СГ	-	4.5-5.5	2.0	СДВ, ВТ
Pb(II)	Ох	СГ-C ₁₆	-	Н/в	30	AAC*
Pb(II)	КО	СГ-Ф	-	Н/в	0.6	AAC*
Pb(II)	ХПІ	КГ	-	Н/в	5.0	ТФС
Pd(II)	ТАР	СГ	-	10% H ₂ SO ₄	5	ВТ
Pd(II)	Тіоналід	СГ	Після елююв	2.0	10	AAC*
Pd(II)	НН	СГ	-	2.5	30	ТФС, СДВ
Pt(IV)	ЧАС1	СГ	Cl ⁻	3.0-4.2	200	СДВ
Sn(II)	ГПС	КГ	-	0.25 М HCl	3000	IT
Sn(IV)	Кверце-тин	СГ	-	2.0	20	СДВ
Tl(III)	ДЦГ18К6	СГ	Br ⁻	2.0	400	СДВ
Th(IV)	(ЧАС3) ₂ Арсенат-золи	СГ	-	1.0	12.5 (200)	СДВ
Zn(II)	ТАН	СГ	-	5.5-6.8	15	СДВ, ВТ
Zn(II)	ТАР	Cx C-120	-	7.0	150	КМ
Zn(II)	КО	СГ-Ф	-	Н/в	4.0	AAC*
Zn(II)	Фен	СГ	БФС	5.0	11; 16	ТФС; ВТ
Zr(IV)	Морин	СГ	-	1.0	20	СДВ
U(VI)	ТАР	СГ	-	7-8	30	ВТ

Визнанувана речовина	Модифікатор	К3	Реагент (проявник)	pH _{опт}	C _{min} , мкг/л (V, мл)	Способ дієктування
U(VI)	(ЧАС3) ₂ Арсена-золи	СГ	-	1.0	12.5 (200)	СДВ, ВТ
V(IV)	Lc	СГ(СП)	-	11.6	0.7	ХЛ**
Неметали						
F ⁻	Аліз	СГ	Zr(IV)	2.8-3.2	100 200	ТФС ВТ
F ⁻	КО	КГ	Zr(IV)	1.5	500 1000	ТФС ВТ
Cl ⁻	ДФКон	КГ	Hg(II)	3.0	1000 3000 20000	ТФС ВТ ІТ
Cl ₂	ЗБ	СГ-SO ₃ Н	KI	2.0	100 50	ТФС ВТ
Cl ₂	ДПФДА	СГ-SO ₃ Н	KI	5.5	20 5 50	ТФС ВТ ІТ
SO ₃ ²⁻	-	Cx	Mg ²⁺ I ₃ ⁻ , Тритон X-100	4,5	1000	ІТ
Органічні речовини						
Анальгін	СуТААВ	СГ	-	10.5	0.1	1. ВТ
Анілін	1-нафтол	КГ	NaNO ₂ , NaBr, сечовина	9.0	50 20	ТФС ВТ
Анілін	ДЕФДА	Cx C-120	ДЕФДА, K ₂ Cr ₂ O ₇	5.8	5 50 15	ТФС СДВ ІТ
Аск	PB+Cu	КГ	-	Не вказано	1000 10000	ТФС ВТ
Аск	ЗБ	СГ-SO ₃ Н	-	4.0-5.5 АПАР	100 1400 7000	ТФС ВТ ІТ
Аск	СуТААВ	СГ	-	9.3	25	СДВ, ВТ
Аск	-	Cx	Mg ²⁺ I ₃ ⁻ , Тритон X100	4.5	900	ІТ
АПАР	ЧАС1	СГ	МО	3 - 8	30	СФ, ВТ
АПАР	ЧАС2	СГ	Пікр	2.0	50	СФ, ВТ
АПАР	ЧАС1	СГ	ФЛ	8	30	Лм
Гідразини	PB+Cu	КГ	-	0.2-0.4 M H ₂ SO ₄	200 300	ТФС ВТ
1-нафтол	Co(III)	КГ	HOAc. NaNO ₂ Сечовина	5-6	100	ТФС
Фенол	ЧАС1	КГ				СДВ