

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СІРИК ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.723.2:543.064+661.183

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ СИЛКАГЕЛЮ
ТА КРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ
ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ**

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.О.Сірик

Науковий керівник: Трохимчук Анатолій Костянтинович, доктор хімічних наук

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Сірик О.О. Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія (102 – Хімія). – Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробці супрамолекулярних сорбентів на основі силікагелю (SiO_2) та кристалічної целюлози (КЦ), послідовно модифікованих полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом (ПГМГХ) та органічними аніонними реагентами, де складові утримуються за рахунок нековалентних взаємодій (водневі зв'язки, міжіонні сили); встановленню колоїдно-хімічних закономірностей сорбції усіх частин поверхневих структур, а також іонів металів на отриманих матеріалах; розробці способів концентрування та визначення ПГМГХ, аніонних синтетичних харчових барвників та іонів металів, з використанням отриманих сорбційних матеріалів.

Систематично вивчено особливості сорбції та десорбції ПГМГХ на кремнеземах та кристалічній целюлозі, залежно від морфології поверхні та олігомерного складу, в тому числі методом капілярного електрофорезу. Показано, що ПГМГХ утримується на поверхні носія переважно за рахунок водневого зв'язку. Кількісна (99 %) сорбція поліелектроліту на силікагелі проходить в широкому інтервалі рН і є необоротною для олігомерів з високою молекулярною масою. Різниця в міцності утримування олігомерів ПГМГХ дозволяє відділити низькомолекулярні фракції, що застосовано для створення сорбенту $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ з постійним складом. Встановлено, що кристалічна целюлоза вилучає ПГМГХ при рН 6 – 9, а кількісна десорбція з поверхні проходить 1 М розчином хлориду натрію або 0,1 М хлоридної кислоти.

Уперше запропоновано використовувати кристалічну целюлозу для концентрування ПГМГХ задля його наступного визначення в розчині після десорбції. Відсутність власного забарвлення та набухання носіїв дозволили

розробити кольорометричні, твердофазно-фотометричні та тест-методику визначення ПГМГХ безпосередньо у фазі сорбенту, шляхом обробки його адсорбатів на поверхні силікагелю розчином арсеназо III та його комплексів з Cu(II), La(III) та Fe(III), а також на целюлозі – еозином К.

Показано, що силікагель, з іммобілізованим ПГМГХ, є ефективним сорбентом для концентрування синтетичних харчових барвників (тартразину, жовтого «сонячний захід», азорубіну, діамантового синього, індигокарміну та шоколадного коричневого) з водних розчинів. Встановлено, що кількісне вилучення усіх барвників відбувається у слабкокислій області, а час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Сорбційна ємність, визначена з горизонтальних ділянок ізотерм адсорбції, за азорубіном, жовтим «сонячний захід», тартразином, індигокарміном, шоколадним коричневим та діамантовим синім становить – 0,038, 0,036, 0,031, 0,045, 0,007 та 0,012 ммоль/г, відповідно. Кількісна десорбція більшості барвників досягається використанням суміші водного розчину натрій хлориду з етанолом. Експериментальні дані описані за допомогою теоретичних моделей та встановлено, що вони підпорядковуються кінетичній моделі псевдодругого порядку та адсорбційній моделі Ленгмюра. На основі отриманих даних запропоновано методику визначення харчових барвників безпосередньо у фазі сорбенту, які були апробовані на безалкогольних напоях.

Досліджено умови сорбції та десорбції пірокатехінового фіолетового, ЕДТА, ксиленолового оранжевого, унітіолу та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфоїкислоти на [SiO₂-ПГМГХ], що використано для створення нових аналітичних форм цих реагентів. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення ЕДТА та пірокатехінового фіолетового спостерігається при рН 3 – 5, інших реагентів – в широкому інтервалі рН 2 – 8, а час встановлення сорбційної рівноваги становить 15 хвилин.

Показана можливість використання розроблених супрамолекулярних сорбентів типу [SiO₂-ПГМГХ-Органічний реагент] для вилучення токсичних металів з водних розчинів та їхнього наступного визначення у фазі сорбенту

(з використанням люмінесцентних, кольорометричних, твердофазно-фотометричних та тест-методів), а також після десорбції у розчині (фотометричним та атомно-емісійним методами).

Ключові слова: сорбція, кремнезем, целюлоза, полігексаметиленгуанідин, харчові барвники, кольорові метали, методики вилучення та визначення.

SUMMARY

Siryk O.O. Supramolecular sorbents based on silica gel and crystalline cellulose with immobilized polyhexamethyleneguanidine. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) in specialty 02.00.11 – colloidal chemistry (102 – Chemistry). F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation work is devoted to the development of new supramolecular sorbents based on silica gel (SiO_2) and crystalline cellulose (CC), sequentially modified with polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PHMGC) and organic anionic reagents, where all components are retained due to non-covalent interactions (hydrogen bonds, interionic forces); establishment of colloid-chemical features for all surface structure parts sorption as well as metal ions sorption on the obtained sorbents; development of methods for concentration and determination of PHMGC, anionic synthetic food dyes and metal ions based on the use of the obtained sorption materials.

The features of the sorption and desorption of PHMGC on silica and crystalline cellulose, depending on the surface morphology and oligomer composition, also using capillary electrophoresis method, were systematically studied. It is shown that PHMGC is retained on the surface mainly by hydrogen bonding. Quantitative (99%) sorption of polyelectrolyte on silica gel takes place in a wide pH range and is irreversible for oligomers with high molecular weight. The difference in the retention strength of PHMGC molecules with different molecular weights allows to separate

low molecular weight fraction, which was used to create a [SiO₂-PHMGC] sorbent with a constant composition. It is established that crystalline cellulose removes PHMGC at pH 6 – 9, and complete desorption from the surface is carried out using 0,1 M solution of hydrochloric acid.

It was first proposed to use crystalline cellulose to concentrate PHMGC for subsequent determination of its low concentrations in solution after desorption. The absence of its own color and swelling of the carrier allowed to develop colorimetric, solid-phase photometric and test methods for determination of PHMGC directly in the sorbent phase by treating its adsorbates on the surface of silica gel with a solution of arsenazo III and its complexes with Cu (II), La (III) and Fe (III) and on cellulose – using eosin K.

It has been shown that silica gel with immobilized PHMGC is an effective sorbent for the concentration of synthetic food dyes (tartrazine, sunset yellow, azorubine, brilliant blue, indigocarmine and chocolate brown) from aqueous solutions. It is established that quantitative removal of all dyes occurs in the slightly acidic region, and the time needed to establish the adsorption equilibrium does not exceed 15 minutes. The sorption capacity, determined from the horizontal sections of adsorption isotherms, for azorubine, sunset yellow, tartrazine, indigocarmine, chocolate brown and brilliant blue is - 0,038, 0,036, 0,031, 0,045, 0,007 and 0,012 mmol/g, respectively. Quantitative desorption of most dyes is achieved using a mixture of aqueous sodium chloride with ethanol. The experimental data were described using theoretical models and it was found that the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir adsorption model are best suited for modeling. On the basis of the obtained data, the methods of sorption-photometric, colorimetric and test-determination of food dyes directly in the sorbent phase were developed and tested on soft drinks.

The conditions of sorption and desorption of pyrocatechol violet, EDTA, xylenol orange, unithiol and 2-mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid on [SiO₂-PHMGC] were investigated, which allowed to create new analytical forms of these reagents. It is established that the maximum degree of extraction of EDTA and

pyrocatechol violet are observed at pH 3 – 5, and other reagents in a wide pH range 2 – 8, and the sorption equilibrium time does not exceed 15 minutes.

The possibility of using the developed supramolecular sorbents [SiO₂-PHMGC-Organic reagent] to remove toxic metals from aqueous solutions was used for their subsequent determination in the sorbent phase (using luminescent, colorimetric, solid-phase-photometric and test methods), as well as after desorption in solution (photometric and atomic emission methods).

Keywords: sorption, silica, cellulose, polyhexamethyleneguanidine, food dyes, non-ferrous metals, extraction and determination techniques.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Циганович, О.А.; **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Різнолігандні комплекси деяких перехідних металів на поверхні силікагелів, модифікованих нітрогенвмісними лігандами. *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка* **2013**, 49 (1), 27-30.
2. Трохимчук, А.К.; Андріанова, О.Б.; **Сірик, О.О.**, Аналітична форма силікагелю, модифікованого ксиленоловим оранжевим, для визначення ванадію (V). *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка* **2015**, 51 (1), 40-42.
3. Трохимчук, А.К.; Андріанова, О.Б.; **Сірик, О.О.**, Вилучення мікрокількостей металів з розчинів при використанні сорбенту послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та трилоном Б. *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка* **2015**, 51 (1), 19-23.
4. Лосев, В.И.; Метелица, С.И.; Трофимчук, А.К.; **Сирьк Е.А.**, Люминесцентное определение меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе иммобилизованного на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином. *Методы и объекты химического анализа* **2017**, 12 (1), 5-10.
5. Losev, V. N.; Metelitsa, S. I.; Didukh, S. L.; Kashkevich, A. I.; Trofimchuk, A. K.; **Siryk, E. A.**, Luminescence determination of Copper(I), Silver(I), Gold(I),

and Platinum(II) using 2-mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid, also immobilized on a silica surface. *Journal of Analytical Chemistry* **2018**, 73 (1), 50-57.

6. **Сирьк, Е.А.**; Лосев, В.И.; Дидух, С.Л.; Елсуфьев, Е.В.; Трофимчук, А.К., Закономерности модифицирования поверхности кремнеземов и целлюлозы полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом и его определение. *Методы и объекты химического анализа* **2018**, 13 (2), 71-78.

7. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Сорбція та аналіз синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином. *Український хімічний журнал* **2018**, 84 (12), 85-92.

8. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Спосіб визначення вмісту харчових барвників у розчинах. *Патент на корисну модель*. 129668 Україна, № u201804245; заявл. 18.04.2018; опуб. 12.11.2018, Бюл. № 21.

9. **Сірик, О.О.**; Циганович, О.А.; Шкода І.М., Різномігандні комплекси Со(II) та Ni(II) з унітіолом на поверхні силікагелів, модифікованих аміновмісними групами. *XIII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»* Збірка тез доповідей. 25 – 27 квітня 2012 року – Київ, Україна. – **2012**, 32.

10. **Сирьк, Е.А.**; Цыганович, Е.А.; Трофимчук, А.К., Сравнительная сорбция Мо(VI) на силикагелях с фиксированными на поверхности аминогруппами различного строения и его последующее определение. *IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії* Збірка тез доповідей. 16 – 20 вересня 2013 року – Донецьк, Україна. – **2013**, 144.

11. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К.; Шкода, І.М., Застосування силікагелів, модифікованих полігексаметиленгуанідин хлоридом та прищепленими амінопропільними групами, для створення нових аналітичних форм реагентів. *XV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»* Збірка тез доповідей. 21 – 23 травня 2014 року – Київ, Україна. – **2014**, 126.

12. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К.; Воловенко, О.Б., Сорбційно-фотометричне визначення ПГМГХ за допомогою комплексів металів з арсеназо

III. IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» Збірка тез доповідей. 29 – 30 березня 2016 року – Вінниця, Україна. – **2016**, 25.

13. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Визначення низьких концентрацій ПГМГХ з використанням кристалічної целюлози та еозину. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» Збірка тез доповідей. 21 – 23 листопада 2016 року – Київ, Україна. – **2016**, 110.

14. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Дослідження закономірностей сорбції ПГМГХ на гідроксильованих поверхнях для створення нових аналітичних форм реагентів. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» Збірка тез доповідей. 17 – 19 травня 2017 року – Київ, Україна. – **2017**, 32.

15. **Siryk, O.O.**; Trofimchuk, A.K., Supramolecular sorbents based on silica gels and crystalline cellulose modified with polyhexamethyleneguanidines. *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface»*, 23-24 May 2018. – Kyiv, Ukraine. – **2018**, 150.

16. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Сорбція та визначення синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином. III Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» Збірка тез доповідей. 21 – 22 листопада 2018 року. – Київ, Україна. – **2018**, 30.

17. Божа, К.П.; **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Супрамолекулярні структури індигокарміну та шоколадного коричневого з полігуанідином на поверхні силікагелю. XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» Збірка тез доповідей. 15 – 17 травня 2019 року. – Київ, Україна. – **2019**, 56.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	12
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1	19
СПОСОБИ НЕКОВАЛЕНТНОГО ЗАКРІПЛЕННЯ РЕАГЕНТІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ	19
1.1.Способи нековалентного закріплення реагентів на кремнеземах.....	20
1.1.1. Адсорбційне закріплення реагентів на кремнеземах	21
1.1.2. «Золь-гель» метод іммобілізації	22
1.1.3. Адсорбційне закріплення реагентів на хімічно модифікованих кремнеземах	24
1.1.4. Закріплення на кремнеземах, модифікованих ЧАС	26
1.2. Іммобілізація реагентів на кремнеземах, модифікованих полімерними сполуками.....	28
1.2.1. Особливості адсорбції заряджених полімерних сполук на твердих поверхнях	29
1.2.2. Властивості та використання полігексаметиленгуанідину.....	33
1.3.Адсорбція синтетичних харчових барвників на кремнеземних матеріалах.....	40
Висновки до Розділу 1	44
РОЗДІЛ 2	45
МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	45
2.1. Сорбенти та їх синтез.....	45
2.2. Реагенти, розчини та використані прилади	47
2.3. Методики експериментальних досліджень сорбції	50

РОЗДІЛ 3.....	54
АДСОРБЦІЯ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ НА КРЕМНЕЗЕМАХ ТА КРИСТАЛІЧНІЙ ЦЕЛЮЛОЗІ.....	54
3.1. Адсорбція та десорбція ПГМГХ на кремнеземах.....	54
3.2. Адсорбція ПГМГХ на кристалічній целюлозі.....	65
3.3. Використання силікагелю та кристалічної целюлози для визначення ПГМГХ.....	70
Висновки до Розділу 3.....	82
РОЗДІЛ 4.....	83
АДСОРБЦІЯ СИНТЕТИЧНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ НА СИЛІКАГЕЛІ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИН ГІДРОХЛОРИДОМ.....	83
4.1. Закономірності адсорбції харчових барвників на [SiO ₂ -ПГМГХ].....	84
4.2. Визначення харчових барвників в напоях з використанням [SiO ₂ -ПГМГХ].....	96
Висновки до Розділу 4.....	104
РОЗДІЛ 5.....	105
СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО ПГМГХ.....	105
5.1. Утворення супрамолекулярних структур пірокатехінового фіолетового з молібденом(VI) на поверхні [SiO ₂ -ПГМГХ].....	106
5.2. Утворення супрамолекулярних структур ЕДТА з перехідними металами на поверхні [SiO ₂ -ПГМГХ].....	116
5.3. Утворення супрамолекулярних структур ксиленолового оранжевого з ванадієм(V) на поверхні [SiO ₂ -ПГМГХ].....	126

5.4. Сорбенти з іммобілізованими меркаптореагентами.....	133
Висновки до Розділу 5.	140
ВИСНОВКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	143

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Un – унітіол

AЗР - азорубін

ДС – діамантовий синій

ЕДТА – етилендіамінтетраацетат

ЖСЗ – жовтий «сонячний захід»

ІК – індигокармін

КЗ – кремнезем

КО – ксиленоловий оранжевий

КЦ – кристалічна целюлоза

МБІ – 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонат

ПГМБ – полігексаметиленбігуанід

ПГМГХ – полігексаметиленгуанідин гідрохлорид

ПЕ – поліелектроліт

ПКФ – пірокатехіновий фіолетовий

СГ – силікагель

СДВ – спектроскопія дифузного відбиття

СХБ – синтетичні харчові барвники

ТАР – тартразин

ХМК – хімічно модифікований кремнезем

ЧАС – четвертинна амонійна сіль

ШК – шоколадний коричневий

ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки значна увага приділяється одержанню поверхнево-модифікованих сорбентів, які застосовуються для вилучення та концентрування речовин. Серед таких ефективними є кремнеземні (КЗ) матеріали, оскільки розташовані на їх поверхні силанольні групи дозволяють прищепити практично будь-яку функціональну групу. Альтернативою хімічному модифікуванню КЗ є метод імпрегнування органічними речовинами, фіксація яких відбувається за рахунок нековалентних взаємодій (водневі зв'язки, міжйонні сили). Синтез таких сорбентів є значно простішим, а також не потребує використання органічних розчинників та високовартісних реагентів. Недоліком подібних матеріалів є низька міцність фіксації модифікатора, внаслідок чого він може частково змиватися в процесі сорбції.

У попередніх роботах було показано, що для імпрегнування кремнеземів ефективним є полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГХ). Міцність його фіксації на поверхні близька до ковалентної за рахунок багатоцентрової взаємодії поліелектроліту з поверхнею. ПГМГХ широко використовується в медицині для стерилізації інструментів, посуду та обладнання, очистки та знезараження води. Поліелектроліт має сильну адгезію до поверхні скла, целюлози, металів, полімерних та інших матеріалів, з яких може бути виготовлена тара для відбору та транспортування проб води, що зумовлює необхідність пошуку нових ефективних сорбентів для його концентрування. Крім того, існуючі методи не завжди дозволяють селективно визначати ПГМГХ на рівні ГДК, а також у деяких випадках потребують використання дорогого обладнання та кваліфікованого персоналу.

Подальша обробка ПГМГХ, фіксованого на поверхні носія, сульфореагентами веде до утворення супрамолекулярних ансамблів, коли всі три реагенти зв'язані між собою за рахунок невалентних взаємодій. В якості матриці можна використати кристалічну целюлозу, на поверхні якої також наявні гідроксильні групи. Такі системи можуть бути використані для

вилучення та наступного визначення самого полімеру, аніонних речовин, а також для концентрування іонів металів за рахунок комплексоутворення із закріпленим реагентом, а відсутність власного забарвлення силікагелю (СГ) та кристалічної целюлози (КЦ) дозволяє проводити визначення речовин у фазі сорбенту. Регулюючи міцність фіксації ПГМГХ, умови сорбції та десорбції складових сорбату, можливо вирішення низки аналітичних завдань з використанням гібридних (або комбінованих) методів аналізу. Крім того, подібні сорбенти виявляють високу спорідненість до аніонних синтетичних харчових барвників (СХБ).

Саме тому, актуальним є вивчення колоїдно-хімічних закономірностей сорбції ПГМГХ залежно від властивостей матриці та олігомерного складу, а також дослідження сорбції аніонних барвників, комплексоутворюючих реагентів та іонів металів з використанням розроблених сорбентів на основі кремнеземів та кристалічної целюлози.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами відомчих тем лабораторії аналітичних досліджень та хімічного аналізу (відділу колоїдної технології природних систем), а з 2016 року – відділу функціональних гідрогелів Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України («Структурно-функціональні ефекти взаємодії мінеральних колоїдів з біологічними системами різних рівнів організації», № держреєстрації 0111U002574; 2011 – 2013 рр.; «Фізико-хімічні та біологічні механізми впливу ультрадисперсних мінеральних фаз на біологічні системи», № держреєстрації 0113U005847; 2014 – 2016 рр.; «Фізико-хімічні та біохімічні механізми взаємодій в природних і синтетичних біоколоїдних системах: нові підходи для потреб ветеринарії та охорони навколишнього середовища», № держреєстрації 0117U004043; 2017 – 2021 рр.).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є вивчення сорбційної поведінки полігексаметиленгуанідин гідрохлориду на кремнеземах і кристалічній целюлозі; створення нових супрамолекулярних сорбентів;

розробка гібридних та комбінованих методик визначення ПГМГХ, а також низки синтетичних харчових барвників та іонів металів, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Для досягнення мети поставлено та вирішено наступні **задачі**:

- дослідити процеси сорбції та десорбції ПГМГХ з різною молекулярною масою на кремнеземах і кристалічній целюлозі;
- встановити оптимальні умови одержання сорбенту на основі силікагелю з іммобілізованим ПГМГХ ($[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$) зі сталим складом;
- розробити гібридні та комбіновані методики визначення мікроконцентрацій ПГМГХ;
- вивчити закономірності адсорбційного вилучення синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ та розробити методики їх визначення;
- дослідити вплив кислотності та природи аніонних сполук на їх взаємодію з $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ задля утворенням супрамолекулярних сорбентів;
- показати можливість використання отриманих сорбентів для вилучення токсичних металів з водних розчинів задля їх наступного визначення.

Об'єкт дослідження. Процеси адсорбції в системі «силікагель/кристалічна целюлоза – полігексаметиленгуанідин гідрохлорид – аніонний реагент – іон металу».

Предмет дослідження. Колоїдно-хімічні особливості створення супрамолекулярних сорбентів на основі силікагелю та кристалічної целюлози модифікованих полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом, які застосовуються для концентрування та визначення ПГМГХ, синтетичних харчових барвників та металів.

Методи дослідження. Адсорбційна спектроскопія розчинів у видимому діапазоні, атомно-абсорбційна спектроскопія розчинів та атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою, капілярний електрофорез, спектроскопія дифузного відбиття, титриметрія, люмінесцентна спектроскопія, кольориметрія, потенціометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що:

– уперше застосовано колоїдно-хімічні підходи для систематичного вивчення сорбції та десорбції ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі;

– встановлено, що 1 М розчин хлориду натрію повністю десорбує ПГМГХ із поверхні целюлози, тоді як із силікагелю – лише на 15 %. З використанням методу капілярного електрофорезу встановлено, що з поверхні силікагелю десорбуються переважно олігомери ПГМГХ з малою молекулярною масою. Запропоновано проводити обробку адсорбатів ПГМГХ на силікагелі розчинами хлориду натрію для отримання сорбенту зі сталим складом;

– запропоновано використання кристалічної целюлози для концентрування ПГМГХ та розроблено методики його визначення у фазі сорбенту з використанням еозину К, а також у розчині, після елюювання розбавленою кислотою;

– вивчено умови сорбційного вилучення синтетичних харчових барвників з використанням $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Доведено підпорядкованість сорбції СХБ моделі кінетики псевдодругого порядку. Порівняно експериментальні дані щодо сорбції з відповідними моделями та встановлено, що всі ізотерми найкраще підпорядковуються моделі Ленгмюра;

– досліджено умови сорбції та десорбції пірокатехінового фіолетового (ПКФ), етилендіамінтетраацетату натрію (ЕДТА), ксиленолового оранжевого (КО), унітіолу (U_n) та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфоїкислоти (МБІ) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Показана можливість використання утворених супрамолекулярних сорбентів для вилучення та розділення токсичних металів із водних розчинів задля їх наступного визначення.

Практичне значення отриманих результатів. Оптимізовано методику одержання $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Для цього запропоновано проводити обробку адсорбатів ПГМГХ на силікагелі розчином натрій хлориду, який десорбує олігомери з малою молекулярною масою. Це дозволило отримати сорбент зі сталим складом. Імобілізований на силікагелі ПГМГХ можна використовувати в якості проміжного шару для створення нових аналітичних

форм реагентів, призначених для аналізу та розділення органічних і неорганічних сполук.

Показано перспективність кристалічної целюлози для концентрування ПГМГХ задля визначення його концентрацій на рівні нижче ГДК. Утворення забарвлених асоціатів [КЦ-ПГМГХ-еозин К] дозволяє розробити сорбційно-фотометричні, кольорометричні та тест-методики його кількісного аналізу у фазі сорбенту (межа визначення становить $0,4 \text{ мкг/см}^3$). Десорбція ПГМГХ $0,02 \text{ М}$ хлоридною кислотою, після концентруванням на КЦ, дозволяє знизити межу його фотометричного виявлення до $0,025 \text{ мкг/см}^3$.

Встановлені особливості сорбції синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ було використано для розробки методик їх визначення у фазі сорбенту, на які було одержано патент України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Постановку мети та задач роботи, а також обговорення отриманих результатів проведено спільно з науковим керівником – д.х.н., старшим науковим співробітником Трохимчуком А.К. Особистий внесок дисертанта полягає у пошуку й аналізі літератури, плануванні та проведенні експериментів, обробці та інтерпретації отриманих результатів, їх обговоренні, оформленні у вигляді наукових статей та написанні дисертаційної роботи.

Синтез сорбентів проведено за участі к.х.н. Андріанової О.Б. (Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ»); дослідження сорбції поліелектроліту (капілярний електрофорез) і люмінесценції виконано зі співробітниками наукового центру «Кристал», Красноярськ, Росія к.х.н., Метелиці С.І., к.х.н. Дідух С.Л., к.х.н. Кашкевич А.І. під керівництвом д.х.н., проф. Лосева В.М.; дослідження поверхні силікагелю (спектроскопія дифузного відбиття) проведено в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на усіх етапах роботи.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи представлені на XIII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012), IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013), XV міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2014), IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016), II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2016), XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 2018), III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2018), XX Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2019).

Публікації. Зміст роботи викладено у 7 наукових статтях у фахових журналах, 1 патенті на корисну модель, 9 тезах доповідей на всеукраїнських і міжнародних конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з анотацій, 5 розділів, висновків і переліку посилань. Повний обсяг роботи становить 155 сторінок друкованого тексту, включаючи 30 таблиць та 65 рисунків. Бібліографічний список містить 120 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СПОСОБИ НЕКОВАЛЕНТНОГО ЗАКРІПЛЕННЯ РЕАГЕНТІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

Існує широкий спектр сорбентів, які застосовуються для вилучення та концентрування речовин. Серед них вирізняються кремнеземи, завдяки їхній механічній та хімічній стійкості, відсутності набухання у воді та органічних розчинниках, високій швидкості масообміну та ін.[1]. Особливо слід відмітити можливість варіювання в широких межах їх структурних характеристик, таких як питома поверхня, яка може досягати тисячі м²/г, розмір та форма частинок, діаметр та об'єм пор. Наявність на поверхні силанольних (Si–OH), а також, менш реакційно здатних, силосанових груп (Si–O–Si) дозволяє проводити хімічне модифікування поверхні кремнеземів органічними та неорганічними сполуками з одержанням сорбентів з наперед заданими властивостями [1–3]. На їхній основі отримано велику кількість поверхнево модифікованих матеріалів як із ковалентно, так і з нековалентно закріпленими групами [4], які широко застосовуються в різних галузях науки, техніки та технології. Одним з найбільш поширених методів іммобілізації іонообмінних та комплексоутворюючих груп на поверхні є хімічне модифікування кремнійорганічними сполуками [1,5].

Однією з найбільш вивчених і багаточисельних груп є нітрогенвмісні хімічно модифіковані кремнеземи (ХМК) з прищепленими моно- та бідентатними аліфатичними амінами, гетероциклічними амінами, азосполуками. Найбільше застосування мають γ -амінопропілкремнеземи (SiO₂ - (CH₂)₃ - NH₂). Областями його використання є високоефективна рідинна хроматографія, концентрування та розділення іонів металів [6–9]; його комплекси з металами [10] використовують як каталізатори.

Не зважаючи на очевидні переваги ХМК, їх синтез пов'язаний з рядом обмежень, таких як:

- використання дорогих модифікаторів (кремнійорганічні сполуки) та органічних розчинників;

- складність і тривалість синтезу;

- необхідність спеціальної підготовки хіміка-синтетика та відповідного спеціального обладнання.

Вказане обумовлює високу вартість одержаних сорбентів, що обмежує їхнє практичне застосування.

1.1. Способи нековалентного закріплення реагентів на кремнеземах

З метою спрощення та здешевлення синтезу сорбентів для закріплення органічних реагентів на поверхні використовують методи нековалентної іммобілізації реагентів (імпрегнування), або просочування матриці розчином модифікатора [1]. У цьому випадку фіксація модифікатора відбувається за рахунок електростатичних, донорно-акцепторних, гідрофобних взаємодій та водневого зв'язку [11]. Подібні сорбенти найчастіше використовуються на стадії концентрування металів в фізико-хімічних методах аналізу, як найбільш доступні [4].

Основними недоліками способу отримання модифікованих сорбентів на основі неорганічних оксидів та інших матеріалів шляхом фіксації органічних реагентів за рахунок їх фізичної взаємодії з поверхнею є:

- повна (чи часткова) втрата комплексоутворюючих і хромофорних властивостей органічних реагентів;

- низька відтворюваність синтезу;

- можливе змивання імпрегнованих реагентів з поверхні в процесі сорбції.

1.1.1. Адсорбційне закріплення реагентів на кремнеземах

Найпростішим способом іммобілізації реагентів на поверхні є адсорбційне закріплення, як із полярних так і з неполярних розчинників, що детально розглянуто в огляді [11]. В якості полярних розчинників найчастіше використовують воду, ацетон, диметилформаїд, спирти та їхні суміші з водою.

Автори [12,13] розробили спосіб модифікування різних кремнеземів хемільюмінесцентним реагентом люцигеніном шляхом сорбції з водних розчинів. Максимальна сорбційна ємність отриманого матеріалу становить 0,016 ммоль/г, а рівновага досягається вже за 5 хвилин. Цю систему було запропоновано використовувати для твердофазно-люмінесцентного визначення іонів ванадію в розчинах.

У роботі [14] запропоновано мезопористий сорбент на основі монолітного кремнезему з іммобілізованою 6-((2-(2-гідрокси-1-нафтоїл)гідразоно)метил)бензойною кислотою. Закріплення реагенту проводили шляхом контактування кремнезему з етанольним розчином реагенту протягом 5 годин при нагріванні, подальшого випаровування розчинника під вакуумом і висушування. Отриманий сорбент було використано для сорбції Cu(II) та Pd(II). Сорбційна ємність отриманого матеріалу становить 182 та 172 мг/г, відповідно. Забарвлені поверхневі комплекси запропоновано використовувати для твердофазно-фотометричного визначення вмісту металів у розчинах. Крім того, адсорбовані метали кількісно десорбуються з використанням 0,25 М розчину HCl або суміші 0,1 М HCl – 0,1 М тіосечовини. Сорбент витримує кілька циклів сорбції-десорбції без зниження ємності.

Іммобілізацію 8-гідроксихіноліну (Ox) та 5,7-дибром-8-гідроксихіноліну (Br-Ox) [15] на сілохромі C-120 проводили шляхом перемішування розчину реагентів в ацетоні із сорбентом. Середня ємність при цьому становить 60 мкмоль на 1 г носія. Отримані матеріали кількісно вилучають іони Cu(II) з розчину при рН 5 – 8, що може бути використано для концентрування металу

та його подальшого фотометричного визначення в розчині після елююванням 10 % гарячим розчином HCl.

Закріплення 4-(2-тіазолілазо)резорцину на сілохромі C-120 [11] проводили з розчину реагенту в ацетоні. Спочатку сорбент активували обробкою 1 М розчином сульфатної кислоти, промивали та контактували з модифікатором протягом доби. Імобілізацію ди(2-етилгексил)-фосфорної кислоти [16] та азааналогу дибензо-18-краун-6 [17] проводили з розчинів реагентів у суміші хлороформу з гептаном у різних співвідношеннях.

У роботі [18] описано спосіб імпрегнування кислотних хелатоутворювачів, а саме ацилізоксазолон 3-феніл-4-бензоїл-5-ізоксазолону, ацилпіразолон 1-феніл-3-метил-4-стеароїл-5-піразолону та ди-(2-етилгексил)-фосфорної кислоти на поверхню кремнезему. Імобілізацію здійснювали шляхом контактування розчинів реагентів у толуені, ацетоні або хлороформі за кімнатної температури з кремнеземом до повного випаровування розчинника, з наступним промиванням 1 М розчином нітратної кислоти та висушуванням у вакуумі при 60 °С. Отримані матеріали кількісно вилучають іони Cu(II) при рН < 1 та Zn(II) при рН < 3.

В якості модифікаторів можуть виступати й неорганічні речовини. Наприклад, у роботі [19] описано спосіб закріплення фосфату кальцію на силікагелі. Для цього сорбент обробляли розчином гідроксиду кальцію, далі контактували з розчином дигідрофосфату натрію і знову висушували.

Проте модифікатори, закріплені на поверхні у такий спосіб, мають низьку міцність зв'язування з поверхнею та вміст функціональних груп, що обмежує їх застосування.

1.1.2. «Золь-гель» метод імобілізації

Для імобілізації реагентів широко використовується «золь-гель» метод. З цією метою найчастіше застосовують матеріали на основі оксиду силіцію (ксерогелі). Найбільш універсальним підходом для отримання модифікованих

«золь-гель» матеріалів є введення реагентів на стадії утворення гелю. Він дозволяє закріпити будь-які реагенти, оскільки молекули реагентів механічно утримуються гелеподібною сітчастою структурою кремнезему. Судячи з даних літературни, уперше матеріал такого типу з іммобілізованим родаміном 6G було отримано авторами [20].

Авторами [21,22] було розроблено спосіб синтезу порошків ксерогелів із заданими фізико-хімічними характеристиками, за допомогою якого проводили закріплення низки органічних реагентів, у тому числі й тих, які іммобілізували на поверхні гідрофобізованих кремнеземів. Також описано спосіб модифікування ксерогелів аналітичними реагентами, а саме арсеназо I, 4-(2-піридилазо)-резорцином, 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, 4-(2-тіазолілазо)-нафтолом, люмогаліоном, ксиленоловим оранжевим (КО), дифенілкарбазоном, морином, 8-оксихіноліном, еріохромціаміном R, кристалічним фіолетовим (КФ) та іншими [23].

Ксерогелі отримували шляхом гідролізу тетраетоксисилану у водноетанольному середовищі з утворенням гелю та його подальшим висушуванням. Реагент вводили на стадії гідролізу у вигляді водного або етанольного розчину. Висушування проводили з використанням мікрохвильової технології. У такий спосіб отримували модифіковані ксерогелі з вмістом реагентів: ПАН – 0,082, ПАР – 0,037, КФ – 0,032, КО – 0,0157 ммоль/г. Завдяки переважно механічному утримуванню реагентів такі системи стабільні в широкому діапазоні рН від 0 до 10. Показано, що склад комплексів реагентів з іонами металів, які утворюються в ксерогелях, аналогічний складу комплексів у розчині. На основі проведених досліджень розроблено методики сорбційно-атомно-абсорбційного, твердофазно-спектроскопічного та тест-визначення Cd(II), Ag(I), Mn(II), Mo(VI), Pb(II), F⁻, Cl⁻, Fe(III), Sn(II), Cu(II) та ін.

Таким способом іммобілізували 4-(2-піридилазо)-резорцин із цетилпіридиній хлоридом [24]. Отриманий матеріал використано для розробки твердофазно-фотометричного визначення іонів Zn в розчині в межах від 0,1 до 4,5 мг/дм³.

Найбільш повний огляд кремнеземів з добавками органічних та неорганічних реагентів та способи їх використання наведено в роботах [25,26]. На основі встановлених закономірностей сорбції іонів металів, авторами було розроблено низку методик їх визначення, а саме: сорбційно-атомно-абсорбційні, сорбційно-фотометричні, в тому числі в режимі безперервного проточного аналізу, тест-методики з індикаторними трубками та ін. Деякі з розроблених авторами методик застосовують у практиці хімічного аналізу.

Той же підхід було використано авторами [27] для закріплення кислото-основних індикаторів, комплексоутворюючих реагентів (ЕДТА, 1,10-фенантроліну, алізарину, диметилгліоксиму, 1-нітросо-2-нафтолу та ін.) [28–31] та солей металів [32] на монолітних матеріалах та плівках. Модифіковані аналітичними реагентами «золь-гель» матеріали використовують для твердофазно-спектроскопічного та тест-визначення іонів металів [29,30], для створення сенсорів [31], а також у якості сорбентів [28].

Проте, головним обмеженням для застосування модифікованих «золь-гель» матеріалів являється тривалий час встановлення адсорбційної рівноваги, який іноді може досягати кількох діб.

1.1.3. Адсорбційне закріплення реагентів на хімічно модифікованих кремнеземах

Найкраще реагенти утримаються на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів. Кілька методів закріплення адсорбційного закріплення реагентів на ХМК детально описано в огляді [25].

Наприклад, у роботі Моросанової [21] наведено способи нековалентного закріплення органічних реагентів на гідрофобізованих кремнеземах. Авторами було вивчено іммобілізацію гідроксихінолінів, оксимів, β -дикетонів, азосполук (ПАР, ПАН, люмогаліону, пірогалолового червоного), похідних трифенілметану та ксантону (ксиленолового оранжевого, кристалічного фіолетового) та інших органічних реагентів на обернено-фазових силікагелях з

алкільними (СГ-С₁, СГ-С₈, СГ-С₁₆), нітрильними (СГ-CN), фенільними групами (СГ-Ф), а також у капілярних колонках із гідрофобною внутрішньою поверхнею.

Для гідрофобізації після хімічного травлення поверхню обробляли кремнійорганічними сполуками та їхніми полімерними аналогами. Встановлено, що зі збільшенням гідрофобності реагенту та поверхні, наприклад, зі зростанням числа атомів у карбоновому ланцюгу, ємність сорбенту зростає, що свідчить про вклад гідрофобних сил у взаємодію. Крім того, всі реагенти добре утримуються на фенільних сорбентах, ймовірно через вклад неспецифічних «π-π»-взаємодій між ароматичними системами реагентів і поверхні.

Також у роботі [33] описано спосіб одержання силікагелю, модифікованого 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у статичних та динамічних умовах, пропусканням (або перемішуванням протягом 4 годин) спиртового розчину реагенту.

Результати досліджень свідчать, що найкраще реагенти вилучаються в слабко-кислому та нейтральному середовищах, коли реагенти перебувають у незарядженій формі. У присутності неіоногенних ПАР спостерігали зростання сорбційної ємності за рахунок посилення гідрофобних взаємодій. Такий підхід дозволяє одержати за кілька хвилин комплексоутворюючі сорбенти, які здатні витримувати до 100 циклів сорбції-десорбції.

На таких матеріалах було вивчено сорбцію іонів металів у динамічних умовах. Кількісна сорбція проходить при рН характерному для утворення комплексів металів із не іммобілізованими реагентами в розчині. Встановлені закономірності сорбції-десорбції металів використали для розробки гібридних методів визначення металів, які включають сорбційне концентрування та розділення.

Автори [34] розробили підхід до створення функціональних матеріалів на основі кремнезему шляхом «супрамолекулярного» закріплення тіолів. У якості субстрату використали кремнезем із сотоподібною пористістю (МСМ-41), який

характеризується великою площею поверхні – до 1000 м²/г. Першим етапом функціоналізації поверхні було хімічне модифікування з використанням трихлорофенілсилану, що проводили в середовищі «толуен-вода» за кімнатної температури. Далі до отриманого феніл-кремнезему додавали розчин бензилмеркапттану, 1,3- або 1,4-біс(меркаптометил)бензолу в дихлорометані в герметичній посудині, поміщали на орбітальний шейкер і перемішували. Після перемішування розчинник випаровували та висушували сорбент під вакуумом за температури 40 °С. Співвідношення кількості хімічно закріплених груп до меркаптанів варіювали від 2:1 до 1:1. Фіксація бензилмеркаптанів відбувається за рахунок π -стекінгу, завдяки чому бензенові кільця жорстко тримаються вертикально й перпендикулярно до поверхні. Отримані сорбенти перспективні для очистки води, оскільки можуть регенеруватися. Зокрема, було вивчено сорбцію іонів Hg(II), Pb(II), Cd(II) та Ag(I) з розчинів на синтезованих матеріалах.

Попри очевидні переваги такого способу закріплення реагентів, значним обмеженням у використанні такого способу іммобілізації реагентів є використання високовартісних хімічно модифікованих кремнеземів.

1.1.4. Закріплення на кремнеземах, модифікованих ЧАС

Ще одним варіантом іммобілізації органічних реагентів є закріплення через проміжний шар нековалентно закріплених речовин. З цією метою можуть використовуватись як мономери, так і полімерні молекули.

Широкого застосування набули кремнеземи зі зв'язаними з поверхнею довголанцюговими четвертинними амонійними солями (ЧАС) [35]. Для модифікування силікагелю ЧАС [36,37] розчин реагенту в гексані контактували при перемішуванні протягом 1 години. У цьому випадку ЧАС утримуються на поверхні кремнеземів переважно за рахунок водневих зв'язків.

У роботі [35] наведено результати систематичного вивчення іммобілізації понад 40 аналітичних реагентів на поверхні [КЗ-ЧАС], а також їх комплексів та

іонних асоціатів. Отримані твердофазні реагенти з адсорбційно закріпленими N-, O- та S-вмісними реагентами, хелатоутворюючими сульфореагентами та барвниками були використані для вилучення та наступного визначення ряду іонів металів, фториду, розчиненого кисню та інших речовин із використанням твердофазної фотометрії, спектроскопії дифузного відбиття, атомно-абсорбційної спектроскопії, люмінесцентних та тест-методів і водах, біологічних рідинах, харчових продуктах тощо.

Наприклад, у роботі [38] описано закономірності закріплення комплексу Zr(IV) з арсеназо I на силікагелі та аеросилі, модифікованих ЧАС. Іммобілізацію тетрадециламоній броміду проводили в статичних умовах: для цього розчин ЧАС у суміші гексану з хлороформом контактували протягом 15 хвилин із наважкою кремнезему та висушували отриманий сорбент протягом 60 хвилин за температури 70°C. Встановлено, що комплекс «Zr(IV) - арсеназо I» добре вилучається з розчину на обох сорбентах. Сорбційна ємність аеросилу-ЧАС за комплексом становить 5 мкмоль/г.

При обробці зразків сорбенту, модифікованого комплексом, розчином флуориду спостерігається зміна забарвлення сорбенту від фіолетового до червоного внаслідок руйнування комплексу на поверхні лише у випадку аеросилу. Отримані результати було використано для кількісно аналізу флуориду з межею визначення 0,02 мг/дм³. Розроблені методики апробовані на питній воді, засобах догляду за ротовою порожниною та вітамінно-мінеральних комплексах. Значною перевагою розробленого твердофазного реагенту є його стабільність, яка становить два роки.

В іншій публікації [39] наведено систему на основі закріпленого на силікагелі алізаринкомплексону з La(III) також для визначення флуориду. Закріплення цетилтриметиламоній броміду здійснювали аналогічно методиці, описаній вище. Початкову ділянку ізотерми адсорбції ЧАС на силікагелі віднесено до H3-типу, сорбційна ємність, що відповідає хемосорбції становить 0,2 ммоль/г. При збільшенні концентрації ЧАС ізотерма описується кривою S1-типу, внаслідок полімолекулярної адсорбції. При додаванні флуориду до

комплексу «La(III) – алізаринкомплексон» утворюється різнолігандний комплекс, що супроводжується значним батохромним зсувом в електронних спектрах. Показано, що оптимальне для сорбції комплексу рН становить 4,5, а час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 10 хвилин. Розроблена твердофазнофазно-фотометрична методика визначення флуориду в слині характеризується межею визначення 0,02 мг/дм³.

На поверхні [СГ-ЧАС] можливе закріплення не лише органічних, але й неорганічних реагентів. Так, автори [40] використали відновлену змішану молібдостибієвофосфатну гетерополікислоту (ГПК) $H_6PSbMo_{11}O_{40}$, іммобілізовану на силікагелі, модифікованому цетилтриметиламоній бромідом, для розробки методик сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення фосфату в складних матрицях. Аналітичну форму фосфату у вигляді змішаної ГПК спочатку отримували в розчині та контактували з [СГ-ЧАС] протягом 5 хвилин. Показано, що ізотерма адсорбції ГПК лінеарезуються в координатах рівняння Ленгмюра ($R^2 = 0,99$), а сорбційна ємність становить 7,4 мкмоль/г. Розроблені методики дозволяють визначати концентрацію фосфату у діапазоні 0,03 – 0,8 мг/дм³.

Такий підхід закріплення реагентів є значно простішим порівняно із іммобілізацією на хімічно гідрофобізованих кремнеземах, оскільки не потребує використання високовартісних модифікаторів, та дозволяє іммобілізувати речовини різної природи. Недоліком [КЗ-ЧАС] є те, що в процесі сорбції з кислих розчинів частково проходить десорбція ЧАС, що веде до зміни сорбційної здатності вказаних сорбентів [35].

1.2. Іммобілізація реагентів на кремнеземах, модифікованих полімерними сполуками

Принципово інший підхід полягає в модифікуванні поверхні кремнезему полімерами. Фізична адсорбція полімерів із розчинів на поверхні носія є найбільш простим способом отримання різноманітних сорбентів.

Крім того, полімери часто мають нижчу вартість порівняно з довголанцюговими катіонними поверхнево-активними речовинами, а також адсорбуються на поверхні носія незворотно, що виключає можливість десорбції під час контакту модифікованого сорбенту з різноманітними органічними та неорганічними речовинами.

Зокрема, знайшли широке використання для модифікування властивостей поверхні поліелектроліти (ПЕ) або заряджені полімери. Такі матеріали використовують для очистки вод [41], стабілізації частинок металів [42], створення біомедичних засобів [43] та ін.

1.2.1. Особливості адсорбції заряджених полімерних сполук на твердих поверхнях

Адсорбція молекул поліелектролітів на границях поділу є окремим випадком адсорбції полімерів. Поліелектроліти можуть адсорбуватися як на протилежно заряджених адсорбентах (в цьому випадку можуть грати роль іонообмінні процеси), так і на однойменно заряджених адсорбентах [44].

Виділяють три стадії адсорбції ПЕ [45]: перша включає транспорт молекул з об'єму розчину, друга – приєднання до поверхні, а третя – перебудову в адсорбційному шарі.

Згорнута в клубок молекула поліелектроліту в розчині змінює конформацію після того, як деяка кількість її сегментів адсорбується на поверхні. Після встановлення контакту між одним із сегментів и поверхнею ймовірність адсорбції сусідніх сегментів збільшується. В результаті ділянки, які контактують із поверхнею (trains), чергуються з петлями, а обидва кінці макромолекули можуть вільно виходити в розчин у вигляді хвостів [44].

Одним з основних чинників, що впливають на адсорбцію поліелектролітів є густина заряду полімеру (схема) [46]. При низькій густині заряду поліелектроліту електростатичне відштовхування між ланками молекули порівняно слабке, внаслідок чого молекула в розчині перебуває у згорнутій

конформації, що призводить до формування рихлого адсорбційного шару полімеру на поверхні. І навпаки, для молекул із високою густиною заряду характерне сильне відштовхування між ланками та існування ланцюга у витягнутій конформації. Завдяки цьому молекула адсорбується паралельно до поверхні й товщина адсорбційного шару є малою.

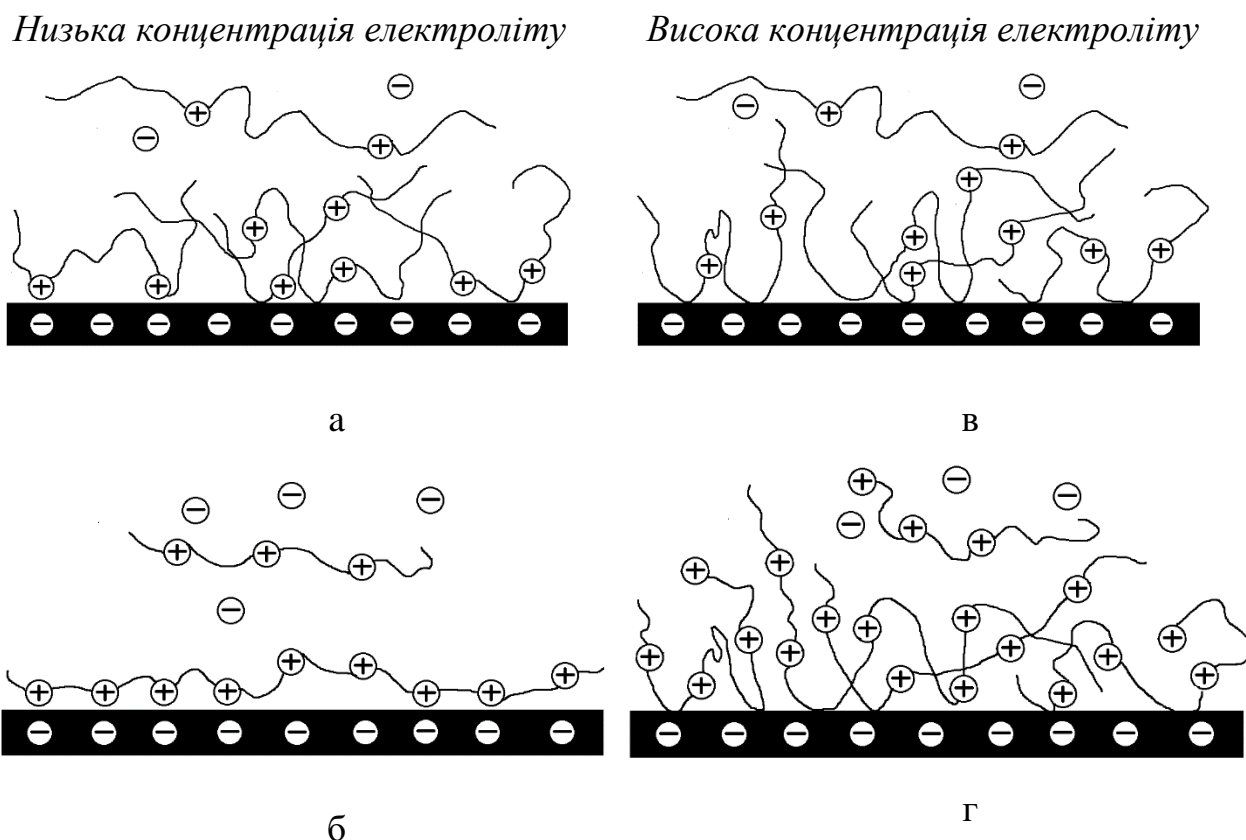


Схема. Моделі конформації адсорбованих поліелектролітів: (а, в) макроіони з низькою щільністю заряду; (б, г) макроіони з високою щільністю заряду.

Також на адсорбцію значний вплив має концентрація ПЕ в розчині [46]. Під час сорбції з розчинів з малими концентраціями поліелектроліту полімерний ланцюг утворює багатоцентровий зв'язок із поверхнею. Навпаки, при високих концентраціях молекули конкурують за адсорбційні центри й на поверхні адсорбується велика кількість молекул, які мають значно меншу кількість точкових контактів із поверхнею. Таким чином, зростання

концентрації ПЕ в розчині позначається не лише на ступінь вилучення, але й на структуру адсорбційного шару.

На адсорбцію заряджених молекул впливає й заряд поверхні адсорбенту [46]. Адсорбція ПЕ на протилежно заряджених поверхнях здебільшого відбувається до певного рівня надкомпенсації заряду поверхні. Це явище, в першу чергу, зумовлене формуванням на поверхні «петель та хвостів». Крім того, за певних умов можлива додаткова неелетростатична (водневі зв'язки та ван-дер-ваальсівська) взаємодія між молекулами ПЕ та адсорбентом.

Зміна іонної сили розчину здатна змінювати конформацію заряджених макромолекул у розчині, а отже має значний вплив на адсорбцію ПЕ. Підвищення іонної сили приводить до зростання товщини адсорбційного шару, оскільки змінює конформацію ланцюга від лінійної до згорнутої [44]. Крім того, присутність значних концентрацій електроліту також знижує ефективний заряд макромолекули, внаслідок чого макромолекули слабо зв'язані з поверхнею, але здатні щільно упакуватися, завдяки зниженню електростатичного відштовхування.

Під час адсорбції поліелектроліту на однойменно зарядженому адсорбенті, як правило, адсорбція зростає зі збільшенням концентрації солі, оскільки зменшує електростатичне відштовхування. Якщо адсорбент і поліелектроліт мають протилежні заряди, то адсорбція зменшується зі зростанням концентрації солі [47] (внаслідок зміни конформації та конкуренції йонів). Але якщо адсорбція проходить завдяки неіонним взаємодіям, то збільшення концентрації солі приводить до зростання адсорбції, особливо при високому ступеню дисоціації [44].

Адсорбція поліелектролітів при високій іонній силі розчину або низькій густині заряду на поверхні полімеру повинна бути схожа на адсорбцію полімерів. Тому часто ізотерми сорбції мають вигляд, подібний до ізотерм із високою спорідненістю до поверхні, яка спостерігається для неіоногенних полімерів [44].

При низьких концентраціях полімеру кількість адсорбованої речовини різко зростає, а при високих концентраціях – наближається до рівня насичення, хоча криві ніколи не стають строго горизонтальними. Вихід на пологий ділянку кривої відбувається в той момент, коли досягається насичення. Подальша адсорбція супроводжується зменшенням частки реально адсорбованих сегментів, а частка сегментів, що перебувають в петлях, різко зростає, що приводить до зміни конформації адсорбованих молекул від порівняно пласкої, коли більшість сегментів знаходиться на поверхні, до значно більш пухкої, коли більшість сегментів знаходиться в шарі петель [44].

Остання стадія сорбції ПЕ (перебудова) є дуже повільною, і саме вона може спричинити незворотність адсорбції, тобто промивка розчинником не приводить до десорбції [45]. Цього і слід очікувати, оскільки в таких системах розчин, який майже не містить полімеру, перебуває в рівновазі з практично насиченим адсорбентом. Десорбція поліелектроліту малоімовірна та в рамках молекулярної моделі адсорбції: молекула полімеру, яка адсорбована, наприклад, 10 – 100 сегментами, може десорбуватися лише при одночасному вивільненні всіх адсорбованих сегментів. З цієї причини перегрупування адсорбованих молекул поліелектроліту займає дуже багато часу, й експерименти з сорбції можуть тривати годинами [44].

Однак десорбцію вдається провести шляхом переходу до умов, які різко відрізняються від тих, за яких проходила сорбція. З цією метою можна, наприклад, значно підсилити електростатичне відштовхування поліелектроліту й адсорбенту в результаті зміни рН або прикладення потенціалу [44].

Закріплені на поверхні кремнеземів поліелектроліти зарекомендували себе в якості перспективних сорбентів. Так, автори [48] використали сильний полікатион полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДАДМАХ), іммобілізований на нанокремнеземі, отриманому з рисового лушпиння, для вилучення амоксициліну. Встановлено, що адсорбція ПДАДМАХ зростає в інтервалі рН від 3 до 10, а також зі збільшенням іонної сили; при цьому сорбційна ємність досягає 64 мг/г. Фіксація поліелектроліту відбувається за рахунок

електростатичних та гідрофобних взаємодій. Утворений сорбент кількісно вилучає амоксицилін при $pH = 10$, коли антибіотик перебуває в аніонній формі.

В огляді [49] розглянуті способи модифікування поверхні кремнезему різноманітними полімерами та олігомерами, поліетиленгліколем, полі-N-вінілтриазолом, діетиламіноетилпохідними декстрину, поліетиленіміном. Зроблено висновок, що найбільш перспективними є різноманітні поліаміни. У результаті такої обробки частина груп полімерної сполуки залишалася вільною та здатною до взаємодії з різними компонентами розчинів, що використано для хроматографічного розділення різних органічних та біологічних сполук. Показано, що дані поверхневі шари відзначаються достатньою стійкістю, а причина стабільності полімерного покриття полягає в багатоточковому характері взаємодії позитивно зарядженої макромолекули полімеру з катіонообмінною поверхнею кремнезему, за рахунок утворення водневих та іонних зв'язків.

В деяких працях [50,51] запропоновано хімічно модифікувати поверхню поліелектролітами. Так, описано спосіб модифікування поверхні цеолітів полігексаметиленгуанідином шляхом перехресної зшивки з використанням епіхлорогідрину в якості зшиваючого агента. Завдяки наявності позитивно заряджених гуанідинових груп, ПГМГХ, закріплений на поверхні дисперсних носіїв, здатен сорбувати метали в аніонній формі. Наприклад, у вищезгаданих працях наведено результати дослідження адсорбції іонів Cr (VI) та As (V) на цеолітних матеріалах, хімічно модифікованих ПГМГХ.

1.2.2. Властивості та використання полігексаметиленгуанідину

У роботах [52–54] було показано, що закріплення на поверхні неорганічних оксидів полігексаметиленгуанідину дозволяє отримати проміжний шар для подальшої фіксації аніонних речовин, які використовуються в якості їх нових аналітичних форм.

Таким чином, може бути розроблений новий підхід до синтезу сорбентів на основі неорганічних оксидів, який ґрунтується на використанні принципів супрамолекулярної хімії, що розглядає утворення ансамблів за рахунок невалентних взаємодій: електростатичної взаємодії, утворення водневих зв'язків та інших специфічних взаємодій [55].

Вибір неорганічних оксидів, у якості матриці для отримання сорбентів, визначається широкою розповсюдженістю та доступністю цих матеріалів. Необхідною умовою для реалізації даного підходу є закріплення на поверхні неорганічних оксидів проміжного полімерного шару, який має у своєму складі функціональні групи, здатні взаємодіяти як із гідроксильними групами, так і з кислотними групами органічних реагентів. Поверхня неорганічних оксидів у цьому випадку може розглядатись як своєрідна макромолекула з величезною кількістю гідроксильних груп, здатних до утворення водневих зв'язків.

Наявність гідроксильних груп на поверхні неорганічних оксидів визначає вимоги до полімерної органічної сполуки для створення першого шару на поверхні носія. Найбільш перспективними є органічні полімерні аміни, які здатні утворювати водневі зв'язки з поверхневими гідроксильними групами. Закріплення органічного реагенту із заданими фізико-хімічними й аналітичними властивостями на амінованій поверхні неорганічних оксидів може реалізовуватися за рахунок електростатичної взаємодії негативно заряджених груп (карбоксільних, фосфорнокислих, сульфо-груп та ін.) органічного реагенту з протонованими аміногрупами полімерного поліаміну, які не беруть участі в утворенні водневих зв'язків з гідроксильними групами поверхні, а також за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків.

Невалентні взаємодії – водневий зв'язок, електростатична взаємодія, гідрофобні сили, структури без зв'язку – є об'єктом вивчення супрамолекулярної хімії. Лауреат Нобелівської премії з хімії Жан-Марі Лен дає таке визначення супрамолекулярної хімії: «Супрамолекулярна хімія – хімія за межами молекули, що описує складні утворення, які є результатом асоціації двох або більшої кількості хімічних часток, зв'язаних разом міжмолекулярними

силами» або «Супрамолекулярна хімія – міждисциплінарна область науки, яка включає хімічні, фізичні, біологічні аспекти розгляду більш складних, ніж молекули, хімічних систем зв'язаних в єдине ціле шляхом міжмолекулярних (не ковалентних) взаємодій [56].

Конструювання впорядкованих супрамолекулярних сполук із заданою структурою та властивостями з молекулярних «будівельних блоків» – одна з фундаментальних проблем сучасної хімії. З огляду на сказане, матеріали, отримані запропонованим способом, можна називати «супрамолекулярними сорбентами».

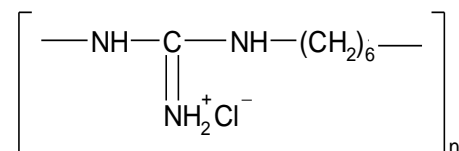
Отже, супрамолекулярний сорбент – матеріал, який має на поверхні твердого носія певну надмолекулярну структуру, утворену за рахунок міжмолекулярних взаємодій, здатну до координації іонів, що вилучаються при проходженні сорбційних процесів, а також до створення нових ансамблів і комплексів.

Слід зазначити принципові відмінності таких сорбентів від хімічно модифікованих кремнеземів: кінцеві функціональні групи супрамолекулярних сорбентів не міцно закріплені на поверхні та залишається можливість їх рухливості [57], в тому числі шляхом дифузії. Проміжний шар між поверхнею неорганічних оксидів і реагентами складається з полімерних молекул, через які відбувається закріплення органічного реагенту. Це перешкоджає його жорсткій взаємодії з поверхнею неорганічної матриці, що дозволяє зберегти координуючу здатність реагентів та хромофорні властивості. Крім того, у процесі координації можливе стягування реагентів до центрального іону металу-комплексоутворювача з утворенням координаційно-насичених сполук, що не можливо з використанням кремнеземів із ковалентно закріпленими функціональними групами [58].

ПГМГХ є дезінфікуючим препаратом 4-ої групи токсичності й широко використовується в медицині для знезараження води, медичних інструментів і обладнання. Поліелектроліт добре розчинний у воді (37% за температури 20°C [59]) і, будучи порівняно безпечною сполукою, становить основу низки

технічних знезаражувальних миючих засобів. Крім того, ПГМГХ являє собою катіонну поверхнево-активну речовину, тобто він здатен до іонного обміну.

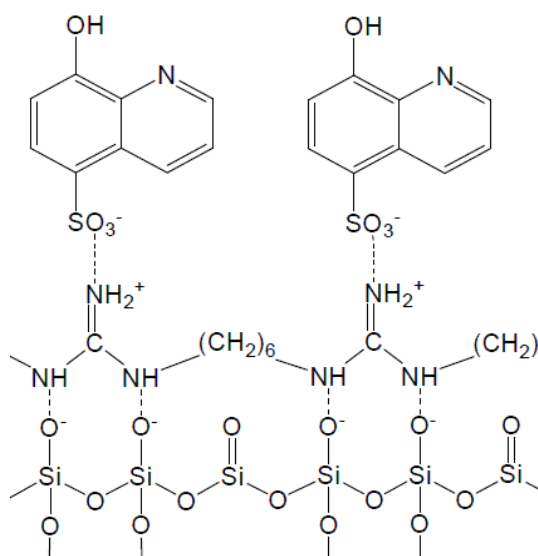
Солі ПГМГХ представляють собою високомолекулярні похідні специфічної основи гуанідину. Схема гуанідинового угруповання наведена нижче:



Основним критерієм вибору ПГМГХ лінійної будови є просторове розташування первинних аміногруп у гуанідиновому фрагменті, яке не тільки створює сприятливі умови для формування багатоцентрових водневих зв'язків, але дозволяє мати й первинні аміногрупи, не зв'язані з поверхневими гідроксильними групами. Крім того, ПГМГХ - поліелектроліт, який є більш сильною органічною основою (рКа = 13,5), ніж поліетиленімін (рКа = 10) [60]. Залежно від рН середовища може перебувати в молекулярній і в іонізованій формі: у кислому середовищі в протонізованій, а в лужному – у молекулярній недисоційованій формі [59]. Тому аміногрупи ПГМГХ протоновані в широкому діапазоні рН розчинів і здатні як до утворення водневих зв'язків із гідроксильованою поверхнею оксидів та інших матеріалів, так і до утримування аніонних сполук.

Закріплення ПГМГХ на поверхні силікагелю відбувається за рахунок утворення багатоцентрових водневих та електростатичних зв'язків між аміногрупами ПГМГХ і гідроксильними групами поверхні. Подальше закріплення органічного реагенту на поверхні [SiO₂-ПГМГХ] можливе за рахунок електростатичної взаємодії від'ємно заряджених сульфогруп органічного реагенту з протонованими аміногрупами ПГМГХ, які не приймають участь в утворенні водневих зв'язків із поверхневими гідроксильними групами. Такий підхід дозволяє закріпити на поверхні кремнезему будь-який органічний реагент, що має у своєму складі сульфо-

[52,61], карбоксильні або інші аніонні групи. Для прикладу, нижче наведена схема утворення супрамолекулярного ансамблю на поверхні кремнезему, модифікованого ПГМГХ, з 8-оксихінолін-5-сульфо кислотою:



Важливим питанням у створенні супрамолекулярних ансамблів є з'ясування природи взаємодії поліелектроліту з поверхнею матеріалу, оскільки матриця має сильний вплив на утворення поверхневого поліамінного шару. Неорганічні оксиди мають різні модифікації та характеризуються величезною різноманітністю структури, питомої поверхні, розмірами пор, діаметром частинок і кількістю поверхневих гідроксильних груп.

Незважаючи на значну кількість публікацій стосовно іммобілізованого на різних носіях ПГМГХ, мало уваги приділено особливостям його сорбційної поведінки, механізму та природі взаємодії з носієм. Особливу увагу слід звернути на використання ПГМГХ та схожого за будовою полігексаметиленбігуаніду (ПГМБ) для створення бактерицидних матеріалів на основі целюлози [62].

Так, авторами [63] було детально вивчено механізм сорбції ПГМБ на целюлозі. Цікаво, що тип ізотерми адсорбції залежить від концентрації поліелектроліту в розчині. При низьких концентраціях – відповідає ізотермі Ленгмюра, що може бути результатом електростатичної взаємодії з карбоксильними групами поверхні целюлози, які утворюються внаслідок її відбілювання. Проте, зі збільшенням концентрації ПГМБ в розчині ізотерма

сорбції не стає горизонтальною та відповідає моделі Фрейндліха, що вказує на полімолекулярну адсорбцію. Шляхом порівняння кількості карбоксильних груп на поверхні целюлози з адсорбцією ПГМБ та застосування теоретичних методів встановлено, що взаємодія може відбуватись за допомогою водневих зв'язків. Максимальна сорбційна ємність спостерігається при $\text{pH} = 6 - 7$.

У роботі [64] описано композитний матеріал на основі бактеріальної целюлози, отриманий шляхом імпрегнування полігуанідину на поверхню. Композит проявляє сильну протимікробну дію відносно бактерій та дріжджів, проте ПГМГХ кількісно десорбується з вологого композиту вже за кілька хвилин, що значно обмежує використання запропонованого матеріалу.

Особливості сорбції ПГМГХ на природних шаруватих силікатах (каолінит та гідрокварц) досліджено авторами [65] та встановлено, що адсорбційна рівновага в системі встановлюється за 72 години. При цьому відбувається заміщення катіонів мінералу гуанідиновими групами поліелектроліту. За допомогою квантовохімічних розрахунків показано можливість утворення водневих зв'язків між молекулами адсорбованої води та ПГМГХ. Не менш важливо встановити механізми взаємодії аніонних адсорбатів з отриманими модифікованими мінералами, що було описано авторами в роботах [66,67]. Встановлено, що «прямий» червоний та метиловий оранжевий утворюють іонні асоціати з іммобілізованими молекулами ПГМГХ, а більш гідрофільна пікринова кислота сорбується гірше та переважно на ОН-групах бокових граней силікатів.

У роботах [53-54,68-71] було розроблено супрамолекулярні сорбенти на основі кремнезему, послідовно обробленого ПГМГХ та різними органічними комплексоутворюючими реагентами, а саме: 8-оксихінолін-5-сульфо кислотою (Oxip) [68], нітрузо-R-сіллю [53,69], арсеназо I [54], тайроном, батофенантроліном, батокупроїном, хромотроповою кислотою [70], алізарином С, антрахінон-2-сульфо кислотою [71] та іншими для концентрування та наступного визначення іонів металів. При цьому максимальний ступінь вилучення більшості сульфореагентів із водних розчинів на поверхні

[SiO₂-ПГМГХ] спостерігається при рН 2,5 – 8, а час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 10 хвилин.

Було вивчено сорбцію багатьох кольорових та благородних металів на створених комплексоутворюючих сорбентах типу: [SiO₂-ПГМГХ-реагент], та встановлено, що рН максимальної сорбції співпадає з рН утворення комплексів у розчині. Показано, що склад поверхневих комплексів ідентичний їхнім формам у розчині, а десорбція з поверхні проходить з використанням розбавлених розчинів кислот.

Утворені структури використано для розробки комбінованих і гібридних методик визначення металів у водних розчинах, як безпосередньо у фазі сорбенту (спектроскопія дифузного відбиття, візуально-тестове визначення) так і в розчині після десорбції (атомна адсорбція, атомно-емісійні методи, фотометричне визначення).

Наприклад, у роботі [61] описано використання 8-оксихінолін-5-сульфо кислоти в якості іммобілізованого на поверхні [SiO₂-ПГМГХ] комплексоутворюючого реагенту. Утворений сорбент дозволяє провести кількісне вилучення Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III) та Al(III) при рН 4 – 7, а також Mn(II) при рН 5,5 – 7, що відповідає умовам комплексоутворення металів з реагентом у водних розчинах. Таким чином, при рН ~ 5 досягається кількісне концентрування цих елементів на сорбенті, звідки вони можуть бути елюйовані 1М розчинами HCl або HNO₃ та визначені універсальним методом, наприклад, атомно-емісійним.

Автори [72] запропонували використати силікагель, послідовно оброблений ПГМГХ та гуміновими кислотами, в якості сорбенту для іонів Pb(II), Cu(II) та Hg(II).

Утворення подібних супрамолекулярних структур можна використати не лише для визначення іонів металів, але і для розробки методик визначення самого ПГМГХ. У роботі [73] запропоновано методики визначення полігуанідину на силікагелі після обробки його барвниками (еозином, арсеназо I, пірогалоловим червоним та бромпірогалоловим червоним). Визначення

концентрації ПГМГХ проводили твердофазно-фотометрично, а також візуально шляхом порівняння інтенсивності забарвлення поверхні зі стандартною кольоровою шкалою.

Не зважаючи на досить високу розповсюдженість продуктів ПГМГХ-вмісних продуктів, актуальною залишається проблема розробки методик визначення його концентрацій на рівні ГДК і нижче, на що вказує значна кількість публікації. Авторами [74] запропоновано методику із використанням пінополіуретану з адсорбованими наночасточками золота з межею визначення 0,008 мг/дм³. Для цього проводили адсорбцію золота в присутності ПГМГХ, далі таблетки висушували та вимірювали спектри дифузного відбиття.

Авторами [75] запропоновано визначення слідових концентрацій полігуанідину з використанням обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії в комбінації з квадрупольною/часопротітною або потрійною квадрупольною мас-спектрометрією з електроспрей-іонізацією. Концентрування проводили на іонообмінних смолах зі слабкою катіонообмінною функцією при рН = 4, а елюювали 2 М розчином хлоридної кислоти в метанолі.

Аналіз джерел літератури показує, що новий науковий напрям, пов'язаний із застосуванням у хімічному аналізі органічних реагентів, іммобілізованих на поверхні кремнезему, є найбільш перспективним. Такі реагенти підвищують чутливість і селективність визначення багатьох елементів.

1.3. Адсорбція синтетичних харчових барвників на кремнеземних матеріалах

Особливі труднощі представляє імпрегнування на поверхню неорганічних оксидів широкого класу водорозчинних сульфопохідних органічних реагентів, які зарекомендували себе в різних варіантах сорбційної-спектроскопічних методів аналізу. Для закріплення даних реагентів найчастіше

використовують сорбцію в присутності аніонних речовин. Ці підходи детально розглянуті в монографії [76].

Синтетичні харчові барвники (СХБ) також являють собою сульфореагенти, а для концентрування та вилучення часто використовують агресивні середовища та органічні розчинники. Великий огляд сорбентів для концентрування аніонних харчових барвників наведено в статті [77].

Найчастіше в літературі для вилучення СХБ пропонують використовувати кремнеземи, хімічно модифіковані октадецильними групами ([ХМК-С18]). Проте полярні молекули барвників мають низьку спорідненість до гідрофобізованих кремнеземів, що зумовлює необхідність переведення їх у гідрофобні іонні асоціати. З цією метою авторами [78,79] запропоновано використовувати діетиламін та проведення сорбції при рН = 5,8 з подальшою десорбцією сумішшю метанолу з оцтовою кислотою. У цьому випадку сорбція проходить переважно за рахунок гідрофобних взаємодій, а ступінь вилучення сягає 90 %. У роботах [80,81] описано спосіб вилучення барвників із використанням тетрабутиламоній фосфату в водно-метанольному розчині, при цьому десорбцію проводять метанолом.

Інший варіант [82] передбачає сорбцію шляхом пропускання оцтовокислих розчинів барвників через картридж, заповнений [ХМК-С18], без додавання іон-парного реагенту. Таким чином, вдається вилучити ~ 96 % барвника, а в якості елюента використано суміш «метанол-амоніак» (20:1).

У роботі [83] також запропоновано використання картриджа з [ХМК-С18] для вилучення барвників із безалкогольних напоїв. Десорбцію здійснювали 18%-вим розчином ізопропанолу. Далі розчинник випаровували та проводили визначення барвників із використанням тонкошарової та високоефективної рідинної хроматографії.

Авторами [84] запропоновано спосіб концентрування жовтого «сонячний захід» (ЖСЗ), тартразину (ТАР), понсо-4R, азорубіну (АЗР) та діамантового синього (ДС) шляхом пропускання через колонку «LiChroprep RP-18» при

pH 5 – 7, з подальшою десорбцією метанолом. За цих умов досягається ступінь вилучення барвників від 90 до 100 %.

У роботі [77] детально вивчено сорбцію деяких СХБ (жовтого «сонячний захід», тартразину, П4R, хінолінового жовтого та зеленого швидкого FCF) на кремнеземах модифікованих амінопропільними групами ([ХМК-NH₂]), четвертинними амонійними солями ([ХМК-ЧАС]) та [ХМК-С16].

Наприклад, встановлено, що сорбція СХБ на [ХМК-NH₂] та [ХМК-ЧАС] проходить у широкому діапазоні pH від 1 до 8. За цих умов поверхня сорбентів і барвники знаходяться в іонізованій формі, що вказує на електростатичний характер взаємодії в системі. Сорбційна рівновага у випадку [ХМК-NH₂] досягається вже за 10 хвилин.

На відміну від попередніх, у випадку гідрофобного сорбенту [ХМК-С16], максимальний ступінь вилучення барвників спостерігається в середовищі 1 М HCl – pH 1 і становить 76 – 88 %, коли вони перебувають переважно в незарядженій або однозарядній формі. Для досягнення рівноваги сорбції необхідно 15 хвилин.

Встановлено, що зі зростанням іонної сили розчину ступінь вилучення жовтого «сонячний захід» знижується з 99 до 12 % (0,5 М) у випадку [ХМК-ЧАС] та з 93 до 13 % (0,2 М) – у випадку [ХМК-NH₂], що вказує на переважний вклад електростатичних взаємодій. В той же час іонна сила майже не впливає на сорбцію барвників гідрофобним [ХМК-С16], що є підтвердженням гідрофобного механізму сорбції. Сорбційна ємність сорбенту відносно вивчених барвників варіюється в межах від 40 до 65 мкмоль/г.

Також у роботі було вивчено сорбцію СХБ на немодифікованому кремнеземі КСК-Г. Показано, що кремнезем практично не сорбує жовтий «сонячний захід», тартразин, понсо-4R, а хіноліновий жовтий та зелений швидкий FCF вилучає при pH ~ 2 максимум на 11 та 16 %, відповідно. Такі умови відповідають точці електронеутральності кремнезему, що може зумовлювати специфічну взаємодію між ароматичними фрагментами барвників та силанольними групами поверхні.

В інших публікаціях [85] показано, що при додаванні до розчину ЖСЗ КПАР (цетилтриметиламоній броміду) спостерігається кількісне вилучення барвника на ХМК-С16 та ХМК-С8 в широкому інтервалі рН від 0 до 7. У цьому випадку утворюються гідрофобні іонні асоціати «барвник-КПАР», що підтверджує гіпсохромний зсув довжини хвилі максимуму поглинання.

На основі отриманих даних авторами було розроблено твердофазно-фотометричні методики визначення СХБ із використанням спектроскопії дифузного відбиття у фазі ХМК-С16.

Таким чином, можна зробити висновок, що адсорбція СХБ на кремнеземах вивчена не достатньо й залишається актуальним пошук більш ефективних і дешевих сорбентів для їхнього вилучення та концентрування.

Висновки до Розділу 1

З аналізу літератури можна зробити висновок:

- найкращим способом нековалентного закріплення реагентів на поверхні кремнеземів, з погляду простоти, являється фіксація через проміжний шар полімеру;
- перспективним є використання матеріалів з адсорбованим полігексаметиленгуанідином на поверхні, завдяки наявності позитивно заряджених гуанідинових груп, які проявляють високу спорідненість до сполук аніонного типу. Проте особливості його сорбційної поведінки досі були недостатньо вивчені.

У зв'язку з цим, актуальним являється з'ясування закономірностей сорбції ПГМГХ на різних поверхнях залежно від властивостей матриці і його олігомерного складу для розробки нових супрамолекулярних сорбентів, які можуть бути використані для вилучення та визначення самого ПГМГХ, синтетичних харчових барвників та іонів металів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Сорбенти та їх синтез

Дослідження сорбції проводили на кремнеземах («Merck») з різною питомою поверхнею та розміром пор (табл.2.1), а також на кристалічній целюлозі («Merck», розмір частинок 60 мкм – 0,02 мм).

Таблиця 2.1

Використані кремнеземи й характеристики їх поверхні

Назва, марка	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{нм}$
Силохром С-80	$\approx 80^*$	50 ^{**}
Силохром С-120	$\approx 120^*$	35 ^{**}
Silica gel 60	270 ^{***}	6 ^{***}

* згідно паспортних даних

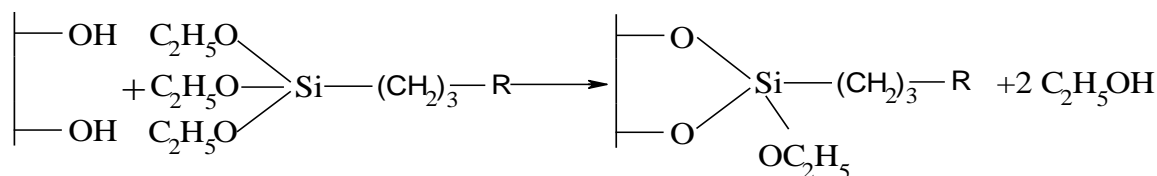
** по даним [1]

*** дані отримані методом БЕТ

Синтез сорбенту [SiO_2 -ПГМГХ] проводили таким чином: у круглодонну колбу об'ємом 2 дм³ вносили 10 г ПГМГХ (n=30-90, Шосткинського хімкомбінату (Україна)), додавали 250 см³ дистильованої води та перемішували за допомогою механічної мішалки за кімнатної температури протягом 2 годин до повного розчинення ПГМГХ. Після цього до отриманого розчину додавали 100 г кремнезему та перемішували протягом 5 годин. Одержаний сорбент переносили в апарат Сокслета та відмивали від надлишку ПГМГХ дистильованою водою протягом 12 годин. Далі сушили під вакуумом (80°C) за допомогою водоструминного насосу для видалення надлишку вологи.

Синтез силікагелів з прищепленими аміновмісними лігандами проводили наступним чином: 100 г силікагелю, попередньо прожареного при 200°C, поміщали в круглодонну колбу, оснащену мішалкою та зворотним холодильником із хлоркальцієвою трубкою. До силікагелю додавали 1,2 дм³

абсолютного толуену і при перемішуванні – 12 см³ 3-амінопропілтриетоксисилану у випадку 3-амінопропілсилікагелю, або діетилдіамінопропілтриетоксисилану у випадку етилендіамінного сорбенту. Суміш кип'ятили при перемішуванні протягом 10 годин при 100 – 110°C. При цьому відбувається взаємодія:



де R – NH₂- або –NH-CH₂-CH₂-NH₂ (en) - група.

Синтезовані хімічно модифіковані силікагелі багаторазово промивали в апараті Сокслета толуеном 8 годин, а потім ацетоном протягом 8 годин. Далі сорбенти висушували в вакуумі під тиском 2·10³ Па і температурі ~ 100°C.

Визначення вмісту поверхневих функціональних груп модифікованого силікагелю проводили методом кислотно-основного титрування. Наважки сорбентів (0,5 г) заливали розчином 0,1 М хлоридної кислоти (25 см³), витримували, перемішуючи, 30 хв (час встановлення рівноваги), відфільтровували, відбирали аліквотну частину та визначали в ній рівноважну концентрацію кислоти. Розрахунок кількості (ммоль/г) прищеплених груп проводили за формулою:

$$N = \frac{V_1 C_1 - V_0 C_0}{nmV_2}, \quad (2.1)$$

де V₀, V₁, V₂ – об'єми титранта, що витрачається на титрування, вихідного розчину та кислоти в вихідному розчині; c₀ і c₁ – молярні концентрації титранта та кислоти у вихідному розчині; n – число функціональних груп у прищепленій молекулі; m – маса сорбенту, г.

Кількість прищеплених амінопропільних груп становила 0,8, етилендіамінних груп – 0,7, імпрегнованого ПГМГХ – 0,05 ммоль/г.

Сорбенти [SiO₂-ПГМГХ-(ПКФ, Un, МБІ, ЕДТА, КО)] отримували обробкою сорбенту [SiO₂-ПГМГХ] водними розчинами відповідних реагентів при оптимальних умовах.

2.2. Реагенти, розчини та використані прилади

Аналіз складу розчинів ПГМГХ проводили методом капілярного електрофорезу. Для цього аліквотну частину розчину ПГМГХ вводили в центрифужну пробірку Еппендорфа об'ємом 1,5 см³, додавали розчин буферу і органічний розчинник (при необхідності) і поміщали в центрифугу. Витримували 10 хвилин при частоті обертання 3000 об/хв. Потім пробірку поміщали в автосамплер установки для електрофорезу і проводили аналіз.

Аналіз виконувався на приборі Капель 105 ("Люмекс") з фотометричним детектором зі змінною довжиною хвилі (190 – 380 нм) і гідравлічною системою вводу зразка. Використовували кварцовий капіляр із зовнішнім поліімідним захисним покриттям. Розміри капіляру: внутрішній діаметр 50 мкм; зовнішній діаметр 375 мкм; загальна довжина капіляру 75 см; відстань до детектора 65 см. Термостабілізація капіляру проводилась при 20°C. Робоча довжина хвилі детектування – 200 нм. Активування поверхні капіляру проводили шляхом промивання 0,1М NaOH, дистильованою водою, електрофоретичним буферним розчином. Результати експериментів обробляли з використанням програми "МультиХром" для Windows-95\98\NT. Кількість речовини в капілярі контролювали тривалістю вводу проби та тиском в системі вводу проби.

Вміст ПГМГХ визначали титриметрично за методикою, описаною в [88] та фотометрично з еозином К [89].

Буферний розчин з рН 6,86 готували зі стандарт-титру NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ на дистильованій воді.

Необхідну кислотність і рН створювали додаванням 0,1 М HCl та 0,1 М NaOH, яку контролювали рН-метром-мілівольтметром рН-150М зі скляним електродом. У роботі використовували HCl і NaOH кваліфікації «ос.ч.».

Розчин еозину-К (0,065%) готували розчиненням точної наважки барвника в дистильованій воді.

У роботі використано азорубін, тартразин, жовтий «сонячний захід», діамантовий синій, індигокармін (фірми «Ajanta», вміст основної речовини $\approx 90\%$) та шоколадний коричневий (вміст основної речовини $\approx 75\%$). Вихідні розчини барвників з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готували шляхом розчинення точної наважки реагенту в воді в перерахунку на чисту речовину. Робочі розчини готували шляхом розбавлення вихідного розчину водою.

Вихідні розчини ПКФ, арсеназо ІІІ, арсеназо І з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М розчиненням їх точної наважки у воді. Рівноважну концентрацію усіх барвників встановлювали фотометрично. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2.

Трилон Б (ЕДТА) готували зі стандартних розчинів. Концентрацію рівноважного розчину ЕДТА визначали оберненим титруванням сульфату магнію розчином етилендіамінтетраацетату натрію з відомою концентрацією з індикатором еріохромчорним Т [90], або проводили десорбцію ЕДТА з поверхні сорбенту 0,1 М хлоридною кислотою, а далі визначали кількість органічного вуглецю в десорбаті з використанням аналізатору загального органічного вуглецю фірми «Shimadzu».

Ксиленоловий оранжевий кваліфікації «ч.д.а.» очищали за методикою [13]. Вихідний розчин барвника готували розчиненням точної наважки ксиленолового оранжевого в бідистильованій воді. Робочі розчини готували розведенням вихідного безпосередньо перед експериментом. Рівноважну концентрацію ксиленолового оранжевого вимірювали спектрофотометрично за його власним поглинанням при $\lambda = 440$ нм ($\text{pH} \leq 4,1$) або $\lambda = 540$ нм ($\text{pH} \geq 5,7$).

Розчин унітіолу з концентрацією $2,4 \cdot 10^{-3}$ М готували розчиненням 5%-го розчину фармацевтичного препарату «Унітіол-Ферейн» (виробник – Російська Федерація), робочі розчини з меншою концентрацією готували його розведенням. Унітіол не має характерних смуг поглинання в УФ і видимій

областях спектра, тому його концентрацію в розчині перед і після сорбції контролювали атомно-емісійним методом з індуктивно-зв'язаною плазмою на спектрометрі «iCAP 6500» («Thermo Scientific», США) по емісійних лініях сірки (180,731 нм і 182,034 нм).

Розчин 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонату натрію готували розчиненням у дистильованій воді наважки комерційного препарату фірми "Sigma". Вміст МБІ у водних розчинах перед і після сорбції визначали спектрофотометричним методом за поглинанням реагента при 305 нм.

Робочі розчини нікелю(II) та кобальту(II) необхідної концентрації ($C_{Ni}=220$ мкг/см³, $C_{Co}=100$ мкг/см³) готували розведенням дистильованою водою стандартних розчинів, виготовлених Одеським національним університетом імені І.І. Мечникова, з концентрацією 1 мг/см³ в 1М HNO₃. Вміст кобальту(II) та нікелю(II) в розчині після відокремлення сорбенту визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвлених комплексів з піридилазорезорцином (ПАР) при довжині хвилі 490 нм, $l = 1$ см.

Робочий розчин молібдену(VI) готували розчиненням точної наважки (NH₄)₂MoO₄·2H₂O («х.ч.») у дистильованій воді. Вміст молібдену(VI) у рівноважних розчинах визначали фотометрично з тіоціанатом калію при $\lambda = 440$ нм і товщині кювети $l = 1$ см, як відновник використовували аскорбінову кислоту.

Вихідні розчини Au(III), Pt(IV) і Pt(II) з концентрацією 1 г/дм³ готували розчиненням наважок препаратів HAuCl₄, Na₂PtCl₆, K₂PtCl₄ (х.ч.) в 2 М HCl, Ag(I) (500 мг/дм³) – AgNO₃ («х.ч.») у 6 М HCl. Розчини срібла (I) з концентрацією до 100 мг/дм³ у 2 М HCl стійкі протягом одного місяця, до 1 мг/дм³ в 0,01 М HCl - протягом доби. Вихідний розчин міді(II) з концентрацією 100 мг/дм³ готували зі стандартного зразка складу іонів міді. Розчини Al(III), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pb(II) з концентрацією 1 г/дм³ отримували з відповідних хлоридів кваліфікації «х.ч.» в 0,1 М HCl.

Робочі розчини з меншими концентраціями іонів металів готували розбавленням вихідних.

Контроль за розподілом металів здійснювали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «Analyst 800» («Perkin-Elmer», США) з полум'яним (ацетилен-повітря) і електротермічним атомізаторами.

Спектри збудження люмінесценції, люмінесценції і час життя люмінесценції реєстрували при 77 К на спектрофлуориметрі «LS-55» («Perkin Elmer», Великобританія). Інтенсивність реєстрували на спектрофлуориметрі, зібраному на базі монохроматора МДР-4. Як джерело збудження люмінесценції використовували ртутно-кварцову лампу СВД-120А із світлофільтром УФС-2. Кюветне відділення дозволяє працювати при температурі рідкого азоту.

Спектри дифузного відбиття знімали на приладі ThermoScientific Evolution 600 (UV-VIS) з приставкою Labsphere (США), а також на спектрофотометрі Specord M-40 (Німеччина).

Кольорометричне визначення металів.

Зразки сорбатів поміщали в сканер («HP Officejet 5610») та сканували при роздільній здатності 300 dpi. Кольоророзділення зображень і визначення яскравості R,G,B-каналів здійснювали в графічному редакторі «Adobe Photoshop CS6». Для цього виділяли на відсканованому зображенні овальну область для одержання середнього значення яскравості, виконували команду «фільтр-розмиття-середній» і зчитували середнє значення яскравості кожного з каналів. Математичну обробку результатів здійснювали в редакторі «Origin» та будували графіки залежності яскравості R,G,B-каналів від кількості барвника в сорбаті.

2.3. Методики експериментальних досліджень сорбції

Дослідження процесів сорбції іонів металів та органічних реагентів на поверхні сорбентів проводили в статичному та динамічному режимах. Усі дослідження адсорбційних процесів виконували за кімнатної температури.

У статичних умовах сорбцію всіх досліджуваних металів та органічних реагентів проводили у такій послідовності: в мірні колби певного об'єму вносили зазначену кількість розчинів. Необхідне значення рН створювали додаванням розчинів 0,1 М НСl або HNO₃ та 0,1 М NaOH. В контактні колби вносили наважки сорбенту, додавали приготовані розчини. Суміш перемішували протягом певного часу (від 1 до 120 хвилин). Після цього сорбент відокремлювали фільтруванням (або декантацією) від розчину та проводили дослідження рівноважних розчинів та твердої фази. В статичному режимі були встановлені оптимальні умови сорбції: найкращий діапазон рН розчинів, час встановлення сорбційної рівноваги; сорбційну ємність сорбентів відносно до того чи іншого елемента (або реагенту).

Розрахунок ступеню сорбції металів та органічних реагентів (R, %) проводили за формулою:

$$R, \% = \frac{C_0 - C_{\text{рівн}}}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де C_0 і $C_{\text{рівн}}$ – вихідна та рівноважна концентрації досліджуваної речовини у розчині, моль/дм³.

Сорбційну ємність ($C_{\text{є}}$, ммоль/г) по відношенню до досліджуваного елемента знаходили за формулою:

$$C_{\text{є}} = (C_0 - C_{\text{рівн}}) \cdot \frac{10^3 \cdot V}{m}, \quad (2.4)$$

де V – об'єм досліджуваного розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

Кінетику сорбції було вивчено з використанням моделей псевдопершого, псевдодругого порядків [91] та Єловича [92]. Модель псевдопершого порядку Лагергрена може бути виражена рівнянням:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2.5)$$

де: q_e – кількість речовини адсорбованої в стані рівноваги (мг/г); q_t – кількість речовини, адсорбованої при t (мг/г); t – час (хв); k_1 – константа швидкості адсорбції моделі псевдопершого порядку (хв⁻¹).

Модель псевдодругого порядку виражається рівнянням:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (2.6)$$

де: k_2 – константа швидкості адсорбції моделі псевдодругого порядку (г/мг·хв).

Модель Єловича має наступний вигляд:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t, \quad (2.7)$$

де, q_t – кількість барвника адсорбована при t (мг/г); t – час (хв); α – початкова швидкість адсорбції (мг/г·хв), β – константа десорбції.

Для інтерпретації ізотерм адсорбції було використано моделі Ленгмюра та Фрейндліха [91]. Лінійна форма рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}, \quad (2.8)$$

де: q_e – кількість речовини адсорбованої в стані рівноваги (ммоль/г); q_m – максимальна сорбційна ємність моношару (ммоль/г); C_e – рівноважна концентрація речовини (ммоль/дм³); K_L – константа адсорбції Ленгмюра.

Лінійна форма рівняння Фрейндліха має вигляд:

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e/n, \quad (2.9)$$

де: K_L та n – константи Фрейндліха.

Залежність ступеню сорбції від рН розчину.

У мірні колби об'ємом 25 см³ вносили розчини з певним вмістом досліджуваної речовини. Величину рН регулювали додаванням певної кількості розчинів 0,1 М хлоридної або нітратної кислоти та 0,1 М лугу, приготованих з фіксагалів. У контактні колби поміщали наважки сорбенту (0,1, 0,2 або 0,5 г) та контактували з приготованими розчинами при перемішуванні протягом певного часу. Розчини відокремлювали від твердої фази фільтруванням (або декантацією), контролювали рівноважні значення рН та встановлювали рівноважні концентрації у водній фазі відповідними методами. Розраховували повноту сорбції за різницею початкового та рівноважного вмісту елементів у водній фазі.

Швидкість встановлення сорбційної рівноваги.

У контактні колби вносили наважки сорбенту (0,1 або 0,2 г), додавали розчини об'ємом 25 см³ з певним вмістом досліджуваних речовин в оптимальному середовищі. Контакт фаз проводили протягом проміжку часу в діапазоні 1 – 120 хвилин при перемішуванні. Розчини відокремлювали від твердої фази фільтруванням і встановлювали рівноважні концентрації елементів у водній фазі відповідними методами. Розраховували повноту сорбції за різницею початкового та рівноважного вмісту елементів у водній фазі.

Ізотерми сорбції.

У контактні колби вносили наважки сорбенту (0,1 або 0,2 г), додавали 25 см³ водного розчину з оптимальним значенням рН та різною кількістю досліджуваного металу, або органічного реагенту. Сорбент з розчином контактували впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги при перемішуванні. Розчин відфільтровували від твердої фази та встановлювали в ньому рівноважну концентрацію.

Сорбція в динамічних умовах.

Сорбцію в динамічному режимі проводили шляхом пропускання розчинів через скляну мініколонку з внутрішнім діаметром 3 мм і висотою 5 см, що містить певну наважку сорбенту, зі швидкістю 0,5 – 5 мл/хв.

Динамічну обмінну ємність до проскоку (ДОЄ_{пр}) розраховували за формулою:

$$\text{ДОЄ}_{\text{пр}} (\text{моль/г}) = \frac{C_0 V_{\text{пр}}}{m}, \quad (2.10)$$

де: C_0 - вихідна концентрація елемента, моль/дм³; $V_{\text{пр}}$ – об'єм розчину, пропущений через іоніт до появи іонів у фільтраті, тобто до проскоку, см³; m – маса сорбенту, г.

РОЗДІЛ 3

АДСОРБЦІЯ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ НА КРЕМНЕЗЕМАХ ТА КРИСТАЛІЧНІЙ ЦЕЛЮЛОЗІ

Адсорбція поліелектролітів – складний процес, ефективність та оборотність якого залежить від багатьох факторів, таких як: рН середовища, присутність електроліту, ступінь полімеризації, питома поверхня та розмір пор сорбенту, а також природа сорбенту.

Комерційний полігексаметиленгуанідин гідрохлорид являє собою суміш олігомерів, переважно зі ступенем полімеризації від 30 до 90. Саме тому, з'ясування закономірностей сорбції ПГМГХ залежно від властивостей матриці та його олігомерного складу є важливим етапом як при модифікуванні поверхні сорбентів, так і при використанні їх для вилучення ПГМГХ та ін.

У цьому розділі описано основні закономірності адсорбції ПГМГХ на кремнеземах та кристалічній целюлозі, для якої pK_a вторинних гідроксильних груп становить 10,12 і 14,0 – для первинних [86]. Це на кілька порядків нижче, ніж pK_a гідроксильних груп силікагелів, що становить 7,1 [87].

3.1. Адсорбція та десорбція ПГМГХ на кремнеземах

Для дослідження адсорбції полігексаметиленгуанідин гідрохлориду на кремнеземах було вибрано три найрозповсюдженіші промислові продукти: силохром С-80, С-20 та силікагель S-60. З попередніх досліджень [52] відомо, що адсорбційна рівновага ПГМГХ на силікагелі встановлюється за 3 – 5 хвилин. Як видно з рис. 3.1, в інтервалі $pH = 2 - 8$ ступінь вилучення ПГМГХ силікагелем постійний та становить близько 7 %. При $pH < 2$ відбувається посилення протонізація і утворення на поверхні полімолекулярних шарів ПГМГХ, які видаляються при обробці модифікованої поверхні розчинами з $pH 2 - 8$. При $pH > 8$ починається поступове розчинення кремнезему, відбувається розпушування та руйнування поверхневого шару, що приводить до збільшення

поверхні силікагелю і, як наслідок, до збільшення ступеню вилучення ПГМГХ. Така закономірність є характерною і для інших типів досліджених кремнеземів.

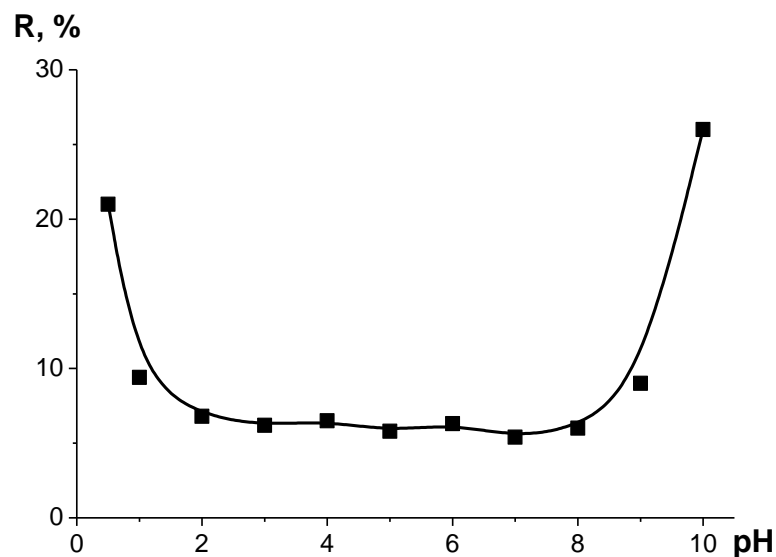


Рис. 3.1. Залежність ступеню вилучення ПГМГХ силікагелем S-60 від pH ($m_c = 0,1$ г, C (ПГМГХ) = 1 г/дм³, V (ПГМГХ) = 10 см³, $T = 298$ К, $t = 30$ хв).

При повторній обробці поверхні силікагелю із сорбованих ПГМГХ, в цих же умовах, його поверхнева концентрація практично не змінюється. Це свідчить, що вже при одноразовій обробці силікагелю розчином ПГМГХ досягається повне покриття його поверхні.

Відомо, що зростання питомої поверхні силікагелів досягається за рахунок зменшення середнього діаметру пор і збільшення їх кількості. Ступінь вилучення ПГМГХ на розглянутих сорбентах максимальний на сорбенті з мінімальною питомою поверхнею (табл.3.1). Отримані результати можна пояснити тим, що молекули ПГМГХ, що характеризуються великою молекулярною масою та довжиною, в процесі сорбції на поверхні силікагелю закривають собою вузькі мезо- і макропори. В результаті загальна поверхня, на якій можливе закріплення ПГМГХ, виявляється значно менше питомої поверхні кремнезему.

Таблиця 3.1

Характеристики поверхні кремнеземів та сорбційна ємність по відношенню до ПГМГХ.

Назва, марка	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$d_{\text{п}}$, нм	$C_{\text{с}}$, мг/г
Силохром С-80	≈ 80	50	11,5
Силохром С-120	≈ 120	35	7,3
Silica gel 60	270	6	7,0

Оскільки адсорбція поліелектроліту відбувається у широкому інтервалі рН, то можна зробити припущення про вклад електростатичної взаємодії в адсорбцію (в слабкокислому та нейтральному середовищі і силікагель, і ПГМГХ знаходяться в іонізованій формі) та утворення водневих зв'язків (рН = 2 – точка нульового заряду силікагелю; в лужному середовищі ПГМГХ знаходиться в незарядженій формі).

Ізотерма адсорбції ПГМГХ на силікагелі (рис. 3.2) має вигляд, характерний для речовин з високою спорідненістю до поверхні, що характерно для поліелектролітів з низькою щільністю заряду [12]. Початкова вертикальна ділянка на ізотермі відповідає формуванню моношару поліелектроліту на поверхні сорбенту, де молекули знаходять майже в пласкій конформації. Подальший вихід на пологі ділянку відповідає збільшенню частки сегментів полімеру в шарі петель.

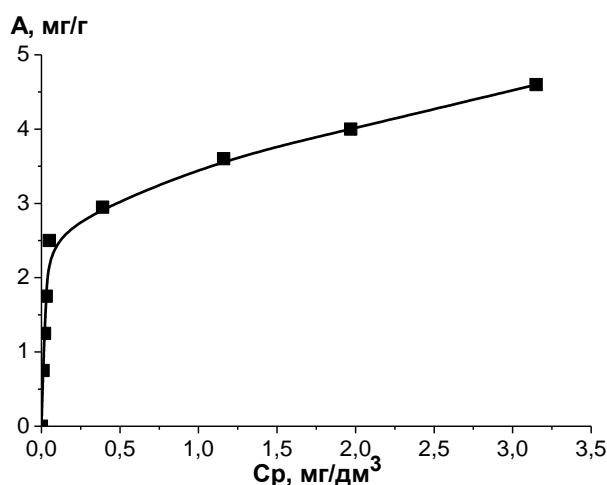


Рис. 3.2. Ізотерма сорбції ПГМГХ на силікагелі ($m = 0,2$ г, $\tau_{\text{сорб}} = 30$ хв, рН = 6,5).

Для опису ізотерми сорбції було використано моделі Генрі, Ленгмюра та Фрейндліха. Для визначення параметрів цих моделей застосовували екстраполяцію даних у координатах їх лінійних рівнянь (рис.3.3). В табл.3.2 наведені константи ізотерм і коефіцієнти кореляції для використаних моделей. Як видно з отриманих даних, для опису експериментальної ізотерми краще підходить модель Ленгмюра, що вказує на енергетичну рівність адсорбційних центрів.

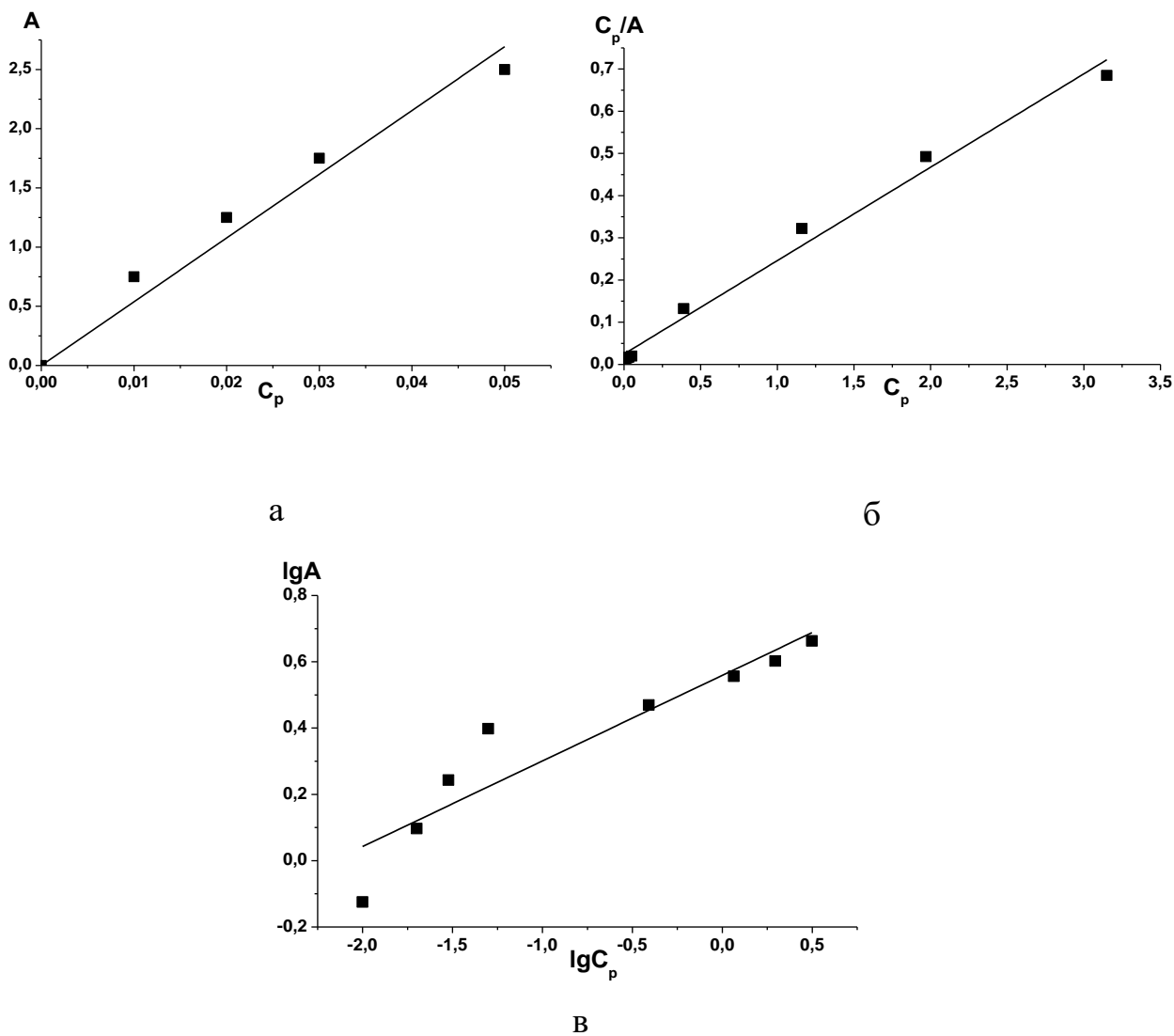


Рис. 3.3. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції ПГМГХ на силікагелі в координатах рівнянь Генрі (а), Ленгмюра (б), Фрейндліха (в).

Таблиця 3.2

Константи рівнянь Генрі, Ленгмюра та Фрейндліха сорбції ПГМГХ на силікагелі.

Ізотерма Генрі			Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Фрейндліха		
ΔC_p , мг/дм ³	R ²	K _Г , дм ³ /г	R ²	K _Л , дм ³ /мг	A _∞ , мг/г	R ²	K _Ф , мг/г	n
0 – 0,1	0,964	53,8	0,987	8,9	4,5	0,849	3,6	3,8

Співставлення експериментальної ізотерми сорбції та розрахованих за допомогою теоретичних моделей (рис.3.4) вказує, що при низьких значеннях рівноважних концентрацій найкраще описує експериментальні результати модель Генрі. При високих значеннях рівноважної концентрації найближчі показники отримані з використанням рівняння Фрейндліха, хоча коефіцієнт кореляції нижчий, ніж при використанні рівняння Ленгмюра.

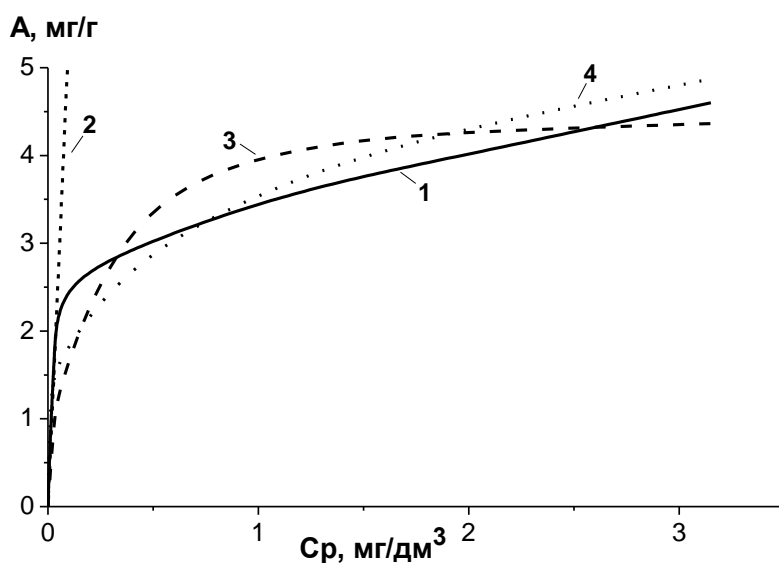


Рис. 3.4. Експериментальна (1) ізотерма адсорбції ПГМГХ на силікагелі та теоретичні залежності, розраховані за моделей Генрі (2), Ленгмюра (3) та Фрейндліха(4).

Ще одним фактором, який впливає на адсорбцію поліелектролітів, є іонна сила розчину. На рис. 3.5 наведено залежність ступеню вилучення ПГМГХ силікагелем від концентрації натрій хлориду в розчині. Зниження адсорбції

ПГМГХ в присутності значних концентрацій електроліту зумовлене екрануванням гуанідинових фрагментів та, як наслідок, зменшення електростатичного притягання між негативно зарядженими групами силікагелю та ПГМГХ. Не зважаючи на цей ефект, ступінь вилучення полімеру залишається досить високим (~ 75 %), що може є ще одним підтвердженням значного вкладу неелектростатичних взаємодій (утворення водневого зв'язку) у взаємодію ПГМГХ з поверхнею силікагелю.

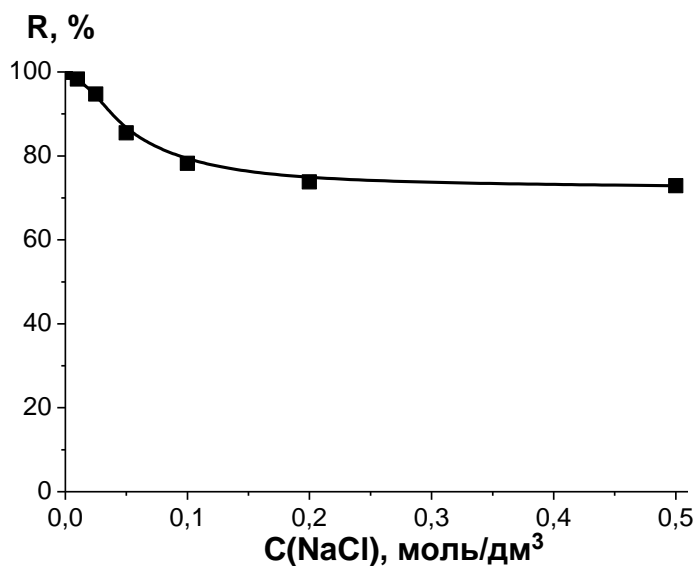


Рис. 3.5. Залежність ступеню сорбції ПГМГХ на силікагелі від концентрації NaCl ($m = 0,2$ г, $C_0(\text{ПГМГХ}) = 20$ мкг/см³, $V = 25$ см³, $\tau = 60$ хв).

Для дослідження стійкості адсорбатів ПГМГХ на силікагелі важливо встановити вплив іонної сили розчину на десорбцію. Для цього було взято силікагель з різною масою адсорбованого поліелектроліту (0,25 та 0,5 мг). Як видно з кривих залежності ступеню десорбцію ПГМГХ від концентрації NaCl (рис. 3.6), ступінь десорбції полімеру з поверхні становить близько 15 %, незалежно від початкової маси ПГМГХ. Такий результат можна пояснити десорбцією з поверхні лише олігомерів ПГМГХ з низькою молекулярною масою.

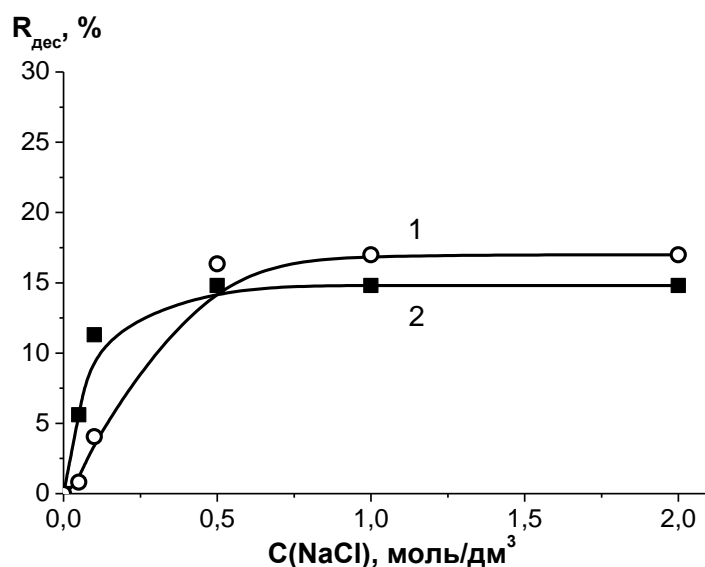


Рис. 3.6. Залежність ступеню десорбції ПГМГХ з поверхні силікагелю від концентрації NaCl: 1 - $m(\text{ПГМГХ}) = 0,25 \text{ мг}$; 2 - $m(\text{ПГМГХ}) = 0,5 \text{ мг}$ ($m_c = 0,2 \text{ г}$, $V = 25 \text{ см}^3$, $\tau = 60 \text{ хв}$).

Для дослідження десорбції полігуанідину з поверхні діоксиду кремнію залежно від їх молекулярної маси було використано метод капілярного електрофорезу. Використовуючи цей метод, автори [9] показали, що комерційні препарати ПГМГХ складаються з суміші молекул різної молекулярної маси.

Десорбцію ПГМГХ з поверхні силікагелю перевіряли шляхом уведення в динамічному режимі хлориду натрію різної концентрації, контролюючи при цьому олігомерні форми полігуанідину в елюаті. Для цього використовували 0,2 г сорбату ПГМГХ на силікагелі, який вміщали у скляний капіляр, через який за допомогою перистальтичного насоса прокачували по 10 см^3 розчинів натрій хлориду зі швидкістю $0,5 - 0,7 \text{ см}^3/\text{хв}$. На електрофореграмі розчину ПГМГХ до сорбції (рис. 3.7) спостерігаються піки з часом утримування від 27 до 42 хвилин.

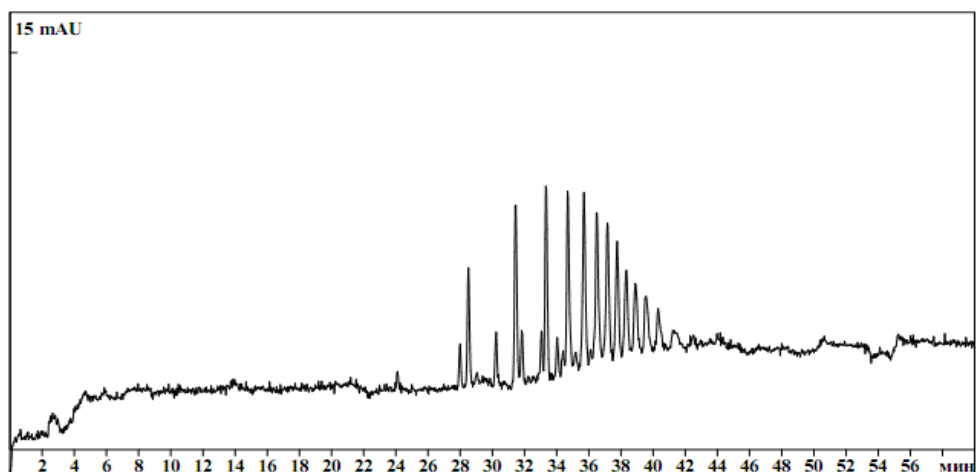


Рис. 3.7. Електрофореграма розчину ПГМГХ до сорбції ($C_{\text{ПГМГХ}} = 1 \text{ г/дм}^3$)

На електрофореграмах розчинів ПГМГХ після десорбції розчинами хлориду натрію (рис. 3.8) з концентраціями 2 та 20 ммоль/дм³ спостерігаються піки з часом утримування від 27 до 33 хв. Аналіз одержаних електрофореграм вказує, що за допомогою розчинів хлориду натрію здійснюється переважно десорбція олігомерів полігуанідину малих і середніх молекулярних мас. Десорбція полігуанідину великих молекулярних мас відсутня (або мала) (концентрації низькі для детектування електрофоретичним методом). Отримані дані підтверджують припущення, що з поверхні силікагелю елюються лише олігомери з порівняно малими молекулярними масами, а великі молекули сорбуються необоротно. Це пов'язано з тим, що молекула полімеру, яка адсорбована великою кількістю сегментів, може десорбуватися лише при одночасному вивільненні всіх адсорбованих сегментів, що мало ймовірно.

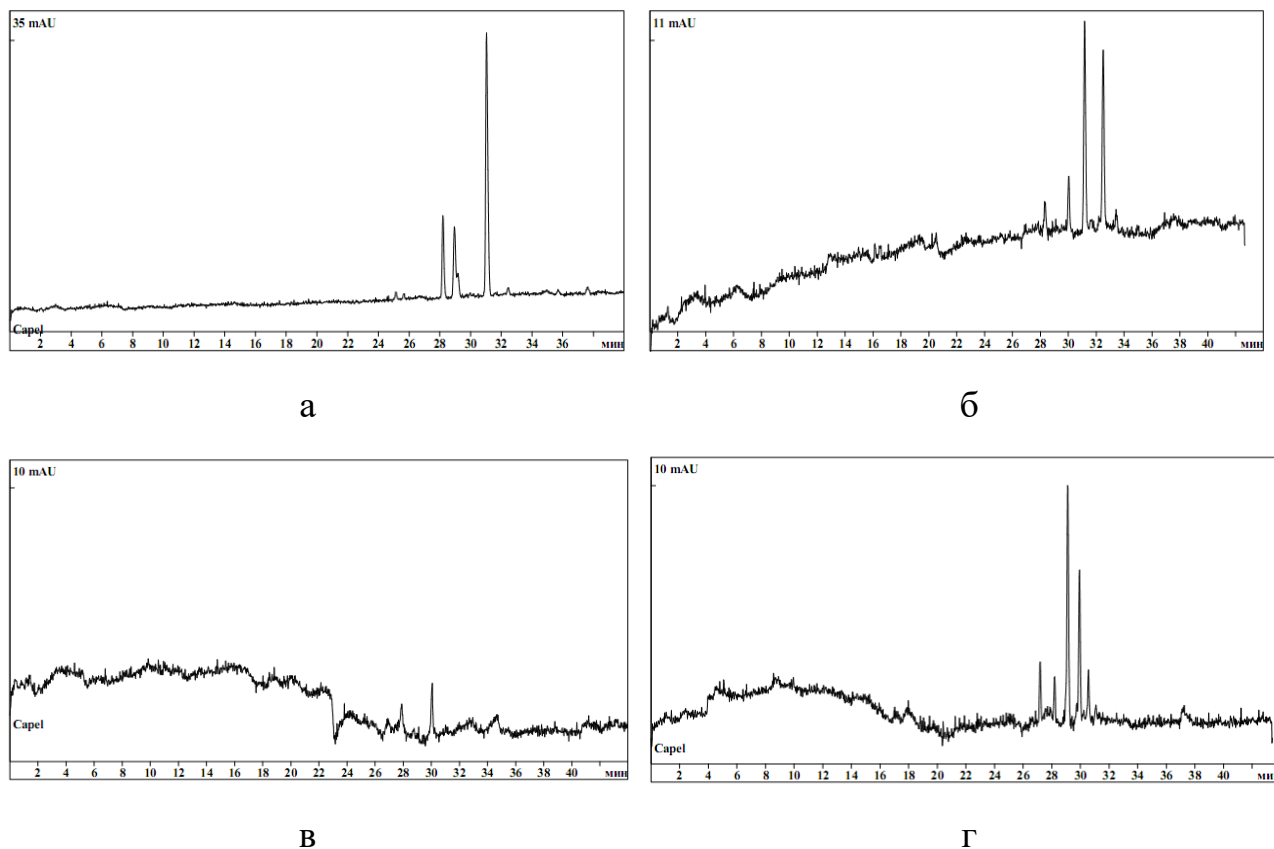


Рис. 3.8. Електрофореграми розчинів ПГМГХ після десорбції розчинами NaCl: $C(\text{NaCl}) = 2 \text{ ммоль/дм}^3$ (а), (б) та 20 ммоль/дм^3 (в), (г); а, в - при проходженні перших мілілітрів розчину; б, г - при проходженні останніх мілілітрів розчину.

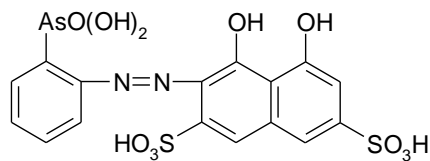
З наведених даних випливає, що сорбція полігексаметиленгуанідину на поверхні силікагелю є складним процесом, що залежить від топології поверхні, молекулярної маси олігомерних форм та їх концентрації. Для поліамінів з малою молекулярною масою (низьким значенням n) процес сорбції є оборотним, проте зі збільшенням n десорбція ПГМГХ не відбувається навіть під дією концентрованої хлоридної кислоти.

Для порівняння адсорбційних властивостей силікагелю з імпрегнованим ПГМГХ та силікагелю, хімічно модифікованого амінопропільними групами $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$, використали барвники арсеназо I та арсеназо III.

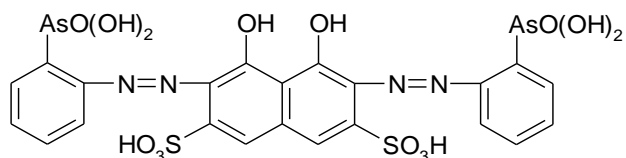
Арсеназо – органічні реагенти, які отримують азосполученням хромотропової кислоти з діазонієм феніларсонової кислоти та її сполуками з різними замісниками. Арсеназо I (3-[(2-арсонофеніл)азо]-4,5-дигідрокси-2,7-нафталіндисульфокислота) – червоно-коричнева речовина, добре розчинна в

воді. Арсеназо III – (3,6-біс-[(2-арсонофеніл)азо]-4,5-дигідрокси-2,7-нафталіндисульфо кислота) – темно-червона речовина, помірно розчинна у воді. При $\text{pH} < 4$ забарвлення водних розчинів рожеве, при $\text{pH} \gg 5$ – фіалкове чи синє [93].

Арсеназо I



Арсеназо III



У процесі адсорбції арсеназо III на амінопропільному сорбенті вихідний фіалковий розчин реагенту змінює своє забарвлення на синє і сорбент теж набуває синього забарвлення, тоді як при контакті з гуанідинвмісним сорбентом забарвлення не змінюється. У випадку сорбції арсеназо I на $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ вихідний розчин – оранжево-червоний, після сорбції сорбент і розчин – рожевий, у випадку $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ розчин і сорбент – оранжево-червоні. Зміна кольору після контакту барвників із сорбентами пов'язана зі зміною pH в процесі сорбції: так при контакті з гуанідиновим сорбентом pH розчину не змінюється, а при контакті з амінопропільним – pH розчину арсеназо III змінюється від 5,5 до 9,5. Така різниця пов'язана з тим, що аміногрупи хімічного модифікованого силікагелю проявляють основні властивості та депротонують наявні у розчині речовини, тоді як ПГМГХ вже знаходиться у вигляді солі.

Була досліджена залежність ступеню вилучення реагентів на сорбентах залежно від кислотності середовища. На рис.3.9 наведена залежність ступеню сорбції арсеназо III та арсеназо I на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ від pH . Встановлено, що їх максимальний ступінь сорбції знаходиться в інтервалі $\text{pH} 2 - 4,5$.

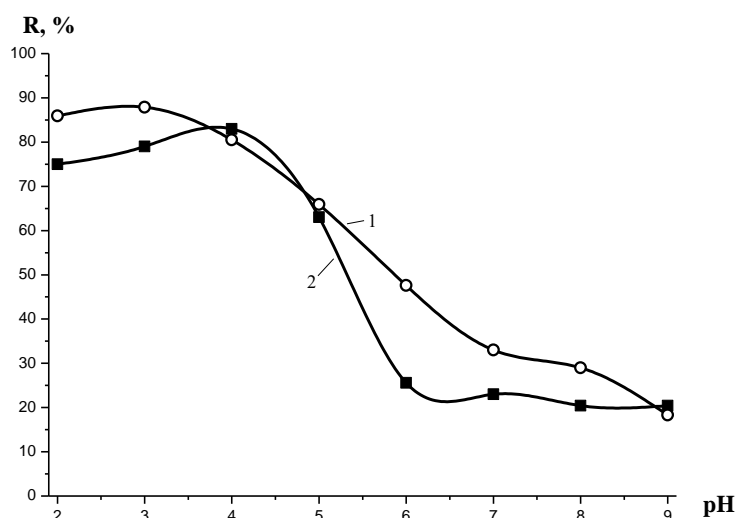


Рис. 3.9. Залежність ступеню сорбції арсеназо I (1) та арсеназо III (2) на $[\text{SiO}_2\text{-PPMGX}]$ від рН ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $C_0 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\tau_{\text{сорб}} = 1$ год).

На рисунку 3.10 (а, б) наведені ізотерми сорбції органічних реагентів на матеріалах.

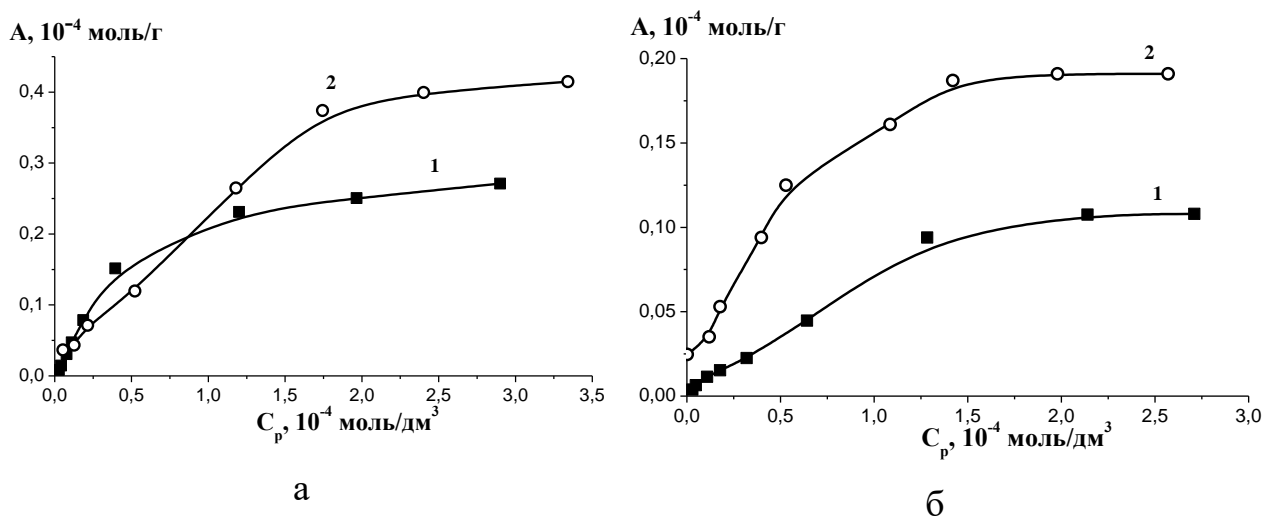


Рис. 3.10. Ізотерми сорбції арсеназо III (1) та арсеназо I (2) на $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ (а) ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $\tau_{\text{сорб}} = 1$ год) та $[\text{SiO}_2\text{-PPMGX}]$ (б) ($m_{\text{сорб}} = 0,2$ г, $\tau_{\text{сорб}} = 1$ год).

Як видно з табл. 3.3, на обох матеріалах сорбційна ємність за арсеназо I є вищою ніж за арсеназо III, що пояснюється розмірами молекул барвників. Ємність амінопропільного сорбенту є вищою за обома барвниками, що пов'язано з концентрацією поверхневих аміногруп. Однак, концентрація функціональних груп $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ становить 0,8 ммоль/г, а $[\text{SiO}_2\text{-PPMGX}]$ –

близько 0,045 ммоль/г, тоді як їх сорбційна ємність відрізняється лише у два рази. Це характеризує силікагель з іммобілізованим ПГМГХ як альтернативу хімічно модифікованим аміносилікагелям.

Таблиця 3.3

Характеристики модифікованих кремнеземів

Схема утвореного асоціату	Площа молекули барвника, нм ²	Сорбційна ємність*, 10 ⁻⁴ моль/г
SiO ₂ -ПГМГХ-Арсеназо I	3,5	0,19
SiO ₂ -NH ₂ -Арсеназо I		0,41
SiO ₂ -ПГМГХ-Арсеназо III	4,6	0,11
SiO ₂ -NH ₂ -Арсеназо III		0,27

* визначена з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції

3.2. Адсорбція ПГМГХ на кристалічній целюлозі

Сорбція ПГМГХ на поверхні целюлози також може відбуватися за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними та гуанідиновими групами, а також електростатичної взаємодії аміногруп з карбоксильними групами, які утворюються на поверхні целюлози внаслідок відбілювання [63]. Була вивчена залежність сорбції від часу контакту фаз та встановлено, що кількісне вилучення полігуанідину з розчину відбувається за 10 хв.

Дослідження залежності ступеню вилучення поліелектроліту від кислотності середовища (рис.3.11) показали, що кількісне вилучення ПГМГХ з водних розчинів кристалічною целюлозою відбувається тільки при рН 6 – 9, на відміну від силікагелю, де сорбція відбувається в широкому інтервалі рН рівному 2 – 8. Таку відмінність у сорбційній поведінці ПГМГХ можна пояснити різною міцністю водневих зв'язків на цих носіях.

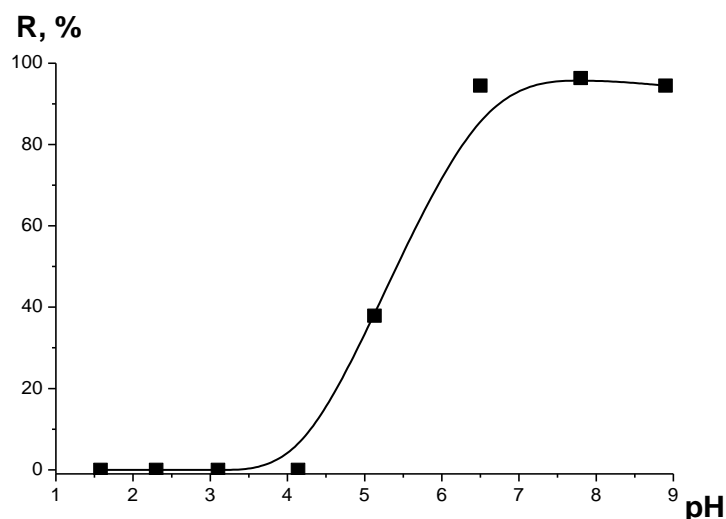


Рис. 3.11. Залежність ступеню сорбції ПГМГХ на КЦ від рН розчину ($m_{\text{КЦ}} = 0,1$ г, $C_0(\text{ПГМГХ}) = 10$ мкг/см³, $V = 25$ см³, $\tau_{\text{сорб}} = 60$ хв).

Як видно з рис.3.12, присутність електроліту в розчині також дещо знижує ступінь вилучення ПГМГХ кристалічною целюлозою. Проходження сорбції при високій іонній силі розчину вказує на переважний вклад водневого зв'язку у взаємодію між поліелектролітом та адсорбентом.

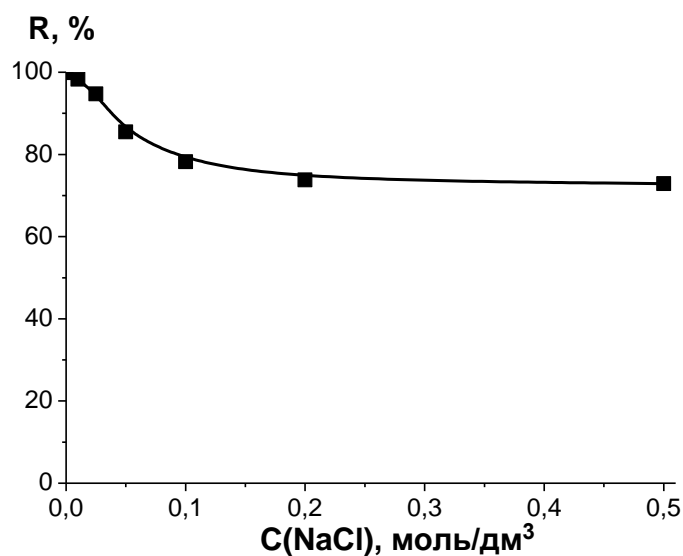


Рис. 3.12. Залежність ступеню сорбції ПГМГХ на КЦ від концентрації NaCl ($m(\text{КЦ}) = 0,1$ г, $C_0(\text{ПГМГХ}) = 10$ мкг/см³; $V = 25$ см³, $\tau = 60$ хв)

Ізотерма адсорбції ПГМГХ на кристалічній целюлозі наведена на рис. 3.13. Для визначення параметрів теоретичних моделей Генрі, Ленгмюра та Фрейндліха застосовували екстраполяцію даних у координатах їх лінійних

рівнянь (рис. 3.14). Як і на силікагелі, ізотерми підпорядковуються рівнянню Ленгмюра ($R = 0,998$), а розраховане значення максимальної сорбційної ємності (табл. 3.4) – близьке до встановленого експериментально і складає 3,1 мг/г. З цього можна зробити висновок про формування на поверхні целюлози моношару полімеру. Крім того, як видно з рисунка 3.13 та отриманих коефіцієнтів кореляції, при низьких концентраціях ПГМГХ в розчині сорбцію добре описує модель Генрі.

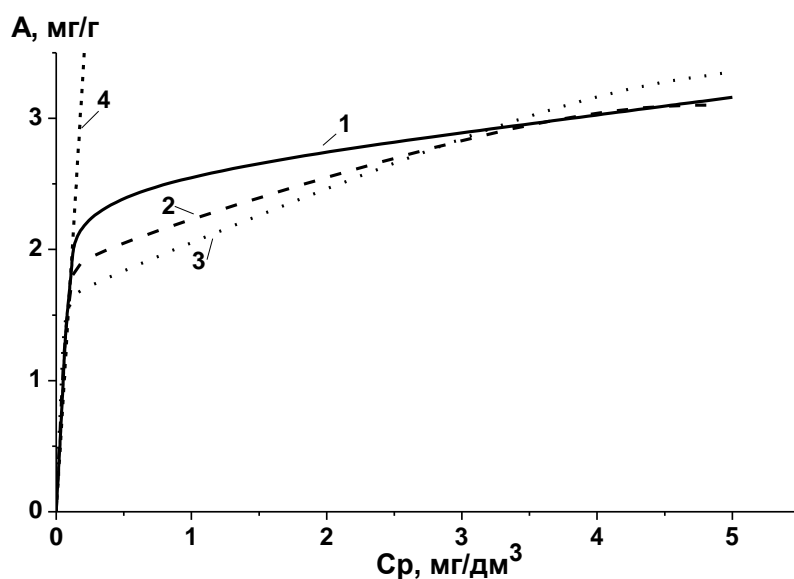


Рис. 3.13. Експериментальна (1) ізотерма адсорбції ПГМГХ на кристалічній целюлозі та теоретичні криві, розраховані за рівняннями Ленгмюра (2), Фрейндліха (3) та Генрі (4) ($m_{\text{КЦ}} = 0,1$ г, $\tau_{\text{сорб}} = 60$ хв, $\text{pH} \approx 6,5$).

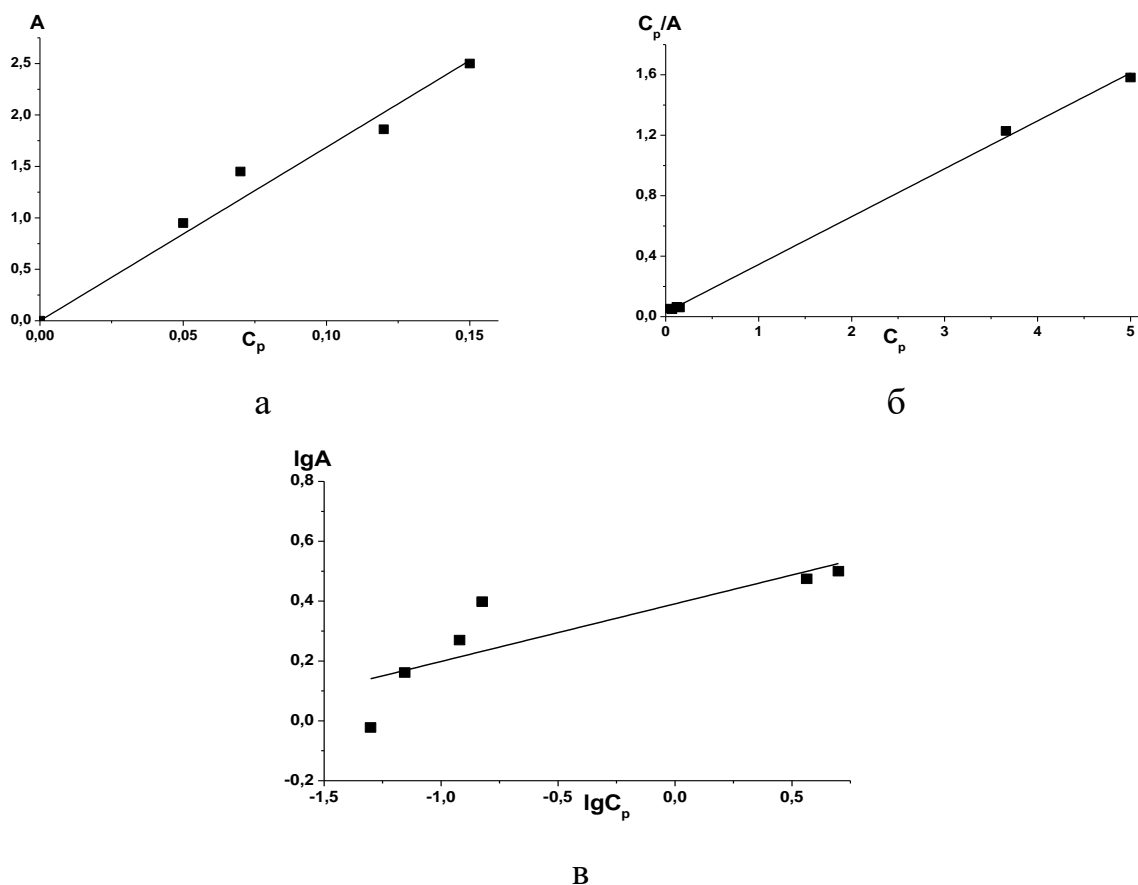


Рис. 3.14. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції ПГМГХ на кристалічній целюлозі в координатах рівнянь Генрі (а), Ленгмюра (б), Фрейндліха(в).

Таблиця 3.4

Константи рівнянь Генрі, Ленгмюра та Фрейндліха сорбції ПГМГХ на кристалічній целюлозі

Ізотерма Генрі			Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Фрейндліха		
ΔC_p , мг/дм ³	R^2	K_G , дм ³ /г	R^2	K_L , дм ³ /мг	A_∞ , мг/г	R^2	K_F , мг/г	n
0 – 0,15	0,969	16,8	0,998	11,2	3,1	0,642	2,4	5,2

Різницю в міцності зв'язку ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі підтверджує і те, що попередньо сорбований поліамін на силікагелі лише

частково десорбується розчином NaCl, тоді як з поверхні целюлози ПГМГХ десорбується повністю (рис.3.15).

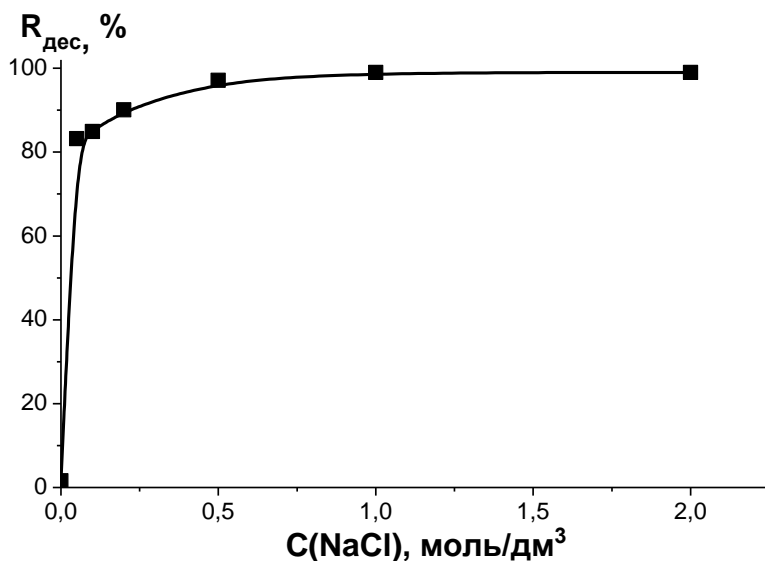


Рис. 3.15. Залежність ступеню десорбції ПГМГХ з поверхні КЦ від концентрації NaCl ($m_{\text{КЦ}} = 0,1 \text{ г}$, $\tau_{\text{дес}} = 60 \text{ хв}$).

Проведення сорбції ПГМГХ на КЦ у динамічному режимі здійснювали наступним чином: у колонку діаметром 8 мм вміщали 0,3 г мікрокристалічної целюлози і пропускали крізь неї розчин ПГМГХ ($\text{pH} = 6,5$) зі швидкістю $\sim 1 \text{ см}^3/\text{хв}$. Концентрацію ПГМГХ після проходження розчину визначали фотометричним методом [89]. У результаті досліджень встановлено, що в зазначених умовах при сорбції ПГМГХ (в кількостях, нижче сорбційної ємності) він вилучається кількісно. Встановлено, що в динамічному режимі десорбція ПГМГХ з поверхні КЦ 2 М розчином NaCl відбувається лише на 50%. Кількісна десорбція досягається при промиванні колонки 0,02 М HCl.

Таким чином, отримані експериментальні дані вказують, що силікагель краще підходить на роль носія ПГМГХ і подальшого використання в якості сорбента, тоді як кристалічну целюлозу краще використовувати для концентрування поліелектроліту. Між тим, можливість кількісного вилучення ПГМГХ з розчинів на обох сорбентах, а також відсутність власного забарвлення та набухання дозволяють використовувати силікагель і целюлозу для створення методик його визначення безпосередньо у фазі сорбенту.

3.3. Використання силікагелю та кристалічної целюлози для визначення ПГМГХ

Найпростішим способом подальшого визначення ПГМГХ, сорбованого на силікагелі, є твердофазний, оскільки десорбувати його з поверхні без руйнування дуже важко. При обробці сорбатів ПГМГХ на гідроксильованих носіях аніонними барвниками спостерігається утворення забарвлених асоціатів на поверхні, причому існує прямопропорційна залежність інтенсивності забарвлення від кількості полімеру [52]. Для розробки методики сорбційно-фотометричного визначення концентрації ПГМГХ нами вибраний арсеназо ІІІ. Це обумовлено тим, що цей сульфоаніонний барвник взаємодіє з аміногрупами ПГМГХ, але не взаємодіє з силанольними групами поверхні кремнезему.

При контакті розчину, який містить арсеназо ІІІ з поверхнею силікагелю, на якому попередньо сорбований ПГМГХ, утворюються забарвлені іонні асоціати з максимумом у спектрах поглинання в області 550 – 600 нм (рис. 3.16).

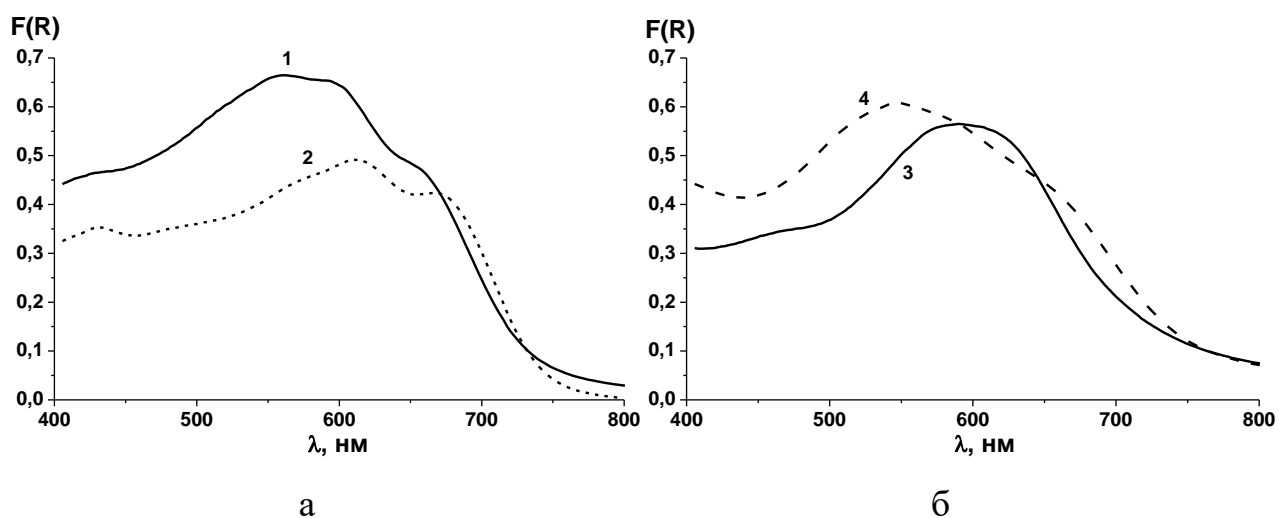


Рис. 3.16. Спектри дифузного відбиття (СДВ) сорбатів ПГМГХ на силікагелі оброблених арсеназо ІІІ (1) та його комплексами з La(ІІІ) (2), Cu(ІІ) (3) та Fe(ІІІ) (4) ($C_{\text{ПГМГХ}} = 2 \text{ мкг/см}^3$).

В електронних спектрах барвника спостерігається максимум при 540 нм, в СДВ [SiO₂-ПГМГХ-арсеназо ІІІ] з'являється максимум при 665 нм, що можна

пояснити утворенням закріпленого асоціату на поверхні за рахунок додаткових міжйонних зв'язків між азогрупами барвника і протонуваними аміногрупами сорбенту, які приводять до делокалізації π -електронів, порушення симетричності молекули та появи смуги поглинання в довгохвильовій області.

У спектрах дифузного відбиття [SiO₂-ПГМГХ-арсеназо III] спостерігається зростання інтенсивності відбиття зі збільшенням вмісту ПГМГХ (рис. 3.17). Дана залежність є лінійною в діапазоні концентрацій 10 – 550 мкг ПГМГХ на 0,2 г силікагелю і описується рівнянням, що наведене в таблиці 3.5.

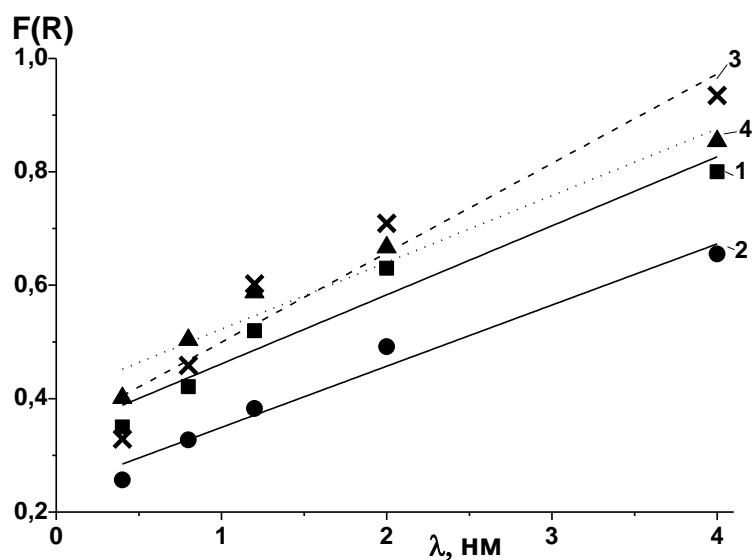


Рис. 3.17. Залежність функції Кубелки-Мунка від концентрації ПГМГХ, сорбованого на силікагелі та обробленого арсеназо III (1) та його комплексами з La(III) (2), Cu(II) (3) та Fe(III) (4).

Таблиця 3.5

Рівняння градувальних залежностей для визначення вмісту ПГМГХ твердофазно-фотометричним методом з використанням арсеназо III та його комплексів з металами

Використана система	Рівняння градувальної залежності	R ²
SiO ₂ -ПГМГХ- АIII	F(R)= 0,339+0,122·С (λ=610 нм)	0,939
SiO ₂ -ПГМГХ-(La(III)-АIII)	F(R)= 0,241+0,108·С (λ=610 нм)	0,967
SiO ₂ -ПГМГХ-(Cu(II)-АIII)	F(R)= 0,342+0,158·С (λ=550 нм)	0,907
SiO ₂ -ПГМГХ-(Fe(III)-АIII)	F(R)= 0,405+0,118·С (λ=550 нм)	0,938

Однак під час сорбції ПГМГХ можуть сорбуватися супутні компоненти, як на самому силікагелі, так і за рахунок комплексоутворення з ПГМГХ, що може суттєво впливати на точність визначення. Було встановлено, що присутність іонів металів впливає на вигляд та інтенсивність смуг у спектрах СДВ. Тому для усунення цього недоліку запропоновано використовувати не сам барвник, а комплекс барвника з металами для обробки [SiO₂-ПГМГХ].

Арсеназо III утворює комплекси з більш ніж 40 металами. Для розробки методик визначення нами були вибрані лантан, купрум та ферум, оскільки вони доступні та утворюють міцні комплекси з використаним барвником.

При контакті розчину, який містить іони металів та арсеназо III з поверхнею силікагелю, на якому попередньо сорбований ПГМГХ, також утворюються забарвлені іонні асоціати. Комплекси на поверхні силікагелю, який не модифікований, ПГМГХ не сорбуються і не забарвлюють його.

Комплекси арсеназо III з металами можуть формуватися у різному співвідношенні і в досить вузькому інтервалі рН. Так комплекс арсеназо III з La(III) утворюється в області рН = 2 – 3 і має зелене забарвлення. В електронних спектрах розчинів «La(III)-арсеназо III» спостерігається два максимуми при 610 та 655-665 нм, що вказує на знаходження на поверхні асиметричного комплексу складу 1:1. В СДВ (рис.3.16) адсорбатів ПГМГХ на силікагелі,

оброблених «La(III)-арсеназо III», також спостерігають два максимуми. Комплекс Cu(II) з арсеназо III має синє забарвлення і утворюється в області рН = 3 – 4. Наявність в спектрах дифузного відбиття адсорбатів ПГМГХ на силікагелі, оброблених «Cu(II)-арсеназо III», одного максимуму при 600 нм, вказує на формування симетричного комплексу складу 2:1. Комплекс Fe(III) має фіалкове забарвлення (рН = 1,5 – 3). В СДВ адсорбатів ПГМГХ на силікагелі з «Fe(III)-арсеназо III» спостерігається максимум при 550 нм і плече при 660 нм, що може вказувати на утворення асиметричного комплексу барвника з металом.

Оптимальний час контакту силікагелю з ПГМГХ оцінювали за інтенсивністю забарвлення поверхні силікагелю з ПГМГХ, обробленого розчином комплексу арсеназо III з La(III). З отриманих даних можна зробити висновок, що адсорбційна рівновага досягається за 10 хв. Аналогічно встановлювали оптимальний час контакту адсорбатів ПГМГХ на силікагелі з комплексами металів з арсеназо III, який становить 30 хв.

Утворення забарвлених асоціатів La(III), Cu(II) та Fe(III) з арсеназо III на поверхні [SiO₂-ПГМГХ] використано для розробки сорбційно-твердофазно-фотометричних та кольорометричних методик визначення концентрації ПГМГХ у воді.

Створення шкал кольоровості для визначення концентрації ПГМГХ з використанням комплексів «La(III) / Cu(II) / Fe(III) - арсеназо III». У конічні колби об'ємом 50 см³ вносили по 0,2 г силікагелю, додавали колби 25 см³ розчину ПГМГХ з концентраціями 0,4 – 6 мкг/см³ і контактували протягом 10 хв при інтенсивному перемішуванні. Після припинення перемішування та повного осідання силікагелю, що контролювали візуально, воду декантували таким чином, щоб її залишок тільки вкривав силікагель, після чого промивали адсорбат 0,1 М HCl та дистильованою водою. Приготування робочих розчинів комплексів: в мірну колбу на 250 см³ вміщали по 10 см³ розчину арсеназо III з концентрацією 1·10⁻³ моль/дм³, потім додавали 220 мл води, після цього додавали 4 см³ розчину La(III) (C_{La}=3,6 г/дм³), 2 см³ розчину Cu(II) (C_{Cu}=3,2

г/дм³) або 0,5 см³ розчину Fe(III) (C_{Fe}=5,6 г/дм³). Створювали рН розчину 3, доводили до мітки водою і добре перемішували. Одержаний розчин комплексу (10 см³) додавали до адсорбатів та інтенсивно перемішували суміш протягом 30 хвилин. Відфільтровували розчини. Висушували зразки за кімнатної температури.

Як видно з рис. 3.17, у спектрах дифузного відбиття усіх використаних систем спостерігаються лінійні залежності інтенсивності відбиття від концентрації ПГМГХ в діапазоні концентрацій полімеру 0 – 4 мкг/см³, які описуються рівняннями, що наведені в табл.3.5.

Також було досліджено вплив іонів металів (в кількостях на рівні ГДК) у розчині на визначення концентрації ПГМГХ. Результати наведені в таблиці 3.6. Як видно з отриманих даних, присутність іонів Fe(III) значно впливає на результати визначення полімеру, що може бути пов'язано з міцністю утвореного комплексу. У зв'язку з чим, найкраще використовувати для визначення ПГМГХ – саме комплекс арсеназо III з Fe(III).

Таблиця 3.6

Вплив іонів металів на визначення ПГМГХ методом спектроскопії дифузного відбиття з комплексами La(III), Cu(II) та Fe(III) з арсеназо III

Комплекс	C(ПГМГХ) введено, мкг/см ³	C(ПГМГХ) знайдено, мкг/см ³					
		Mg(II)	Fe(III)	Cu(II)	Fe(II)	Al(III)	Zn(II)
La(III)	2,0	2,0	1,2	2,0	2,8	-	-
Cu(II)	2,0	1,9	2,5	-	-	-	-
Fe(III)	1,0	1,1	-	1,3	-	1,2	1,3

Утворення забарвлених асоціатів на поверхні силікагелю дозволяє використати простий та експресний метод кольорометрії з використанням планшетного сканера та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень. Для цього зразки вміщали в кювету та сканували на сканері з роздільною

здатністю 300 dpi. Отримані файли зображень шкали кольоровості були проаналізовані в координатах «RGB» за допомогою програми «Adobe Photoshop». Для цього виділяли овальну область на зображенні зразка, по якій проводили усереднення кольору і вибирали необхідний канал кольоровості.

У всіх системах найбільша зміна яскравості спостерігається для каналу «G», тому саме його було вибрано для створення методик кольориметричного визначення ПГМГХ з арсеназо III та його комплексами. На рис. 3.18 представлені градувальні залежності, які описуються спадаючою експонентою та побудовані в координатах інтенсивності каналів кольоровості від концентрації ПГМГХ в розчині.

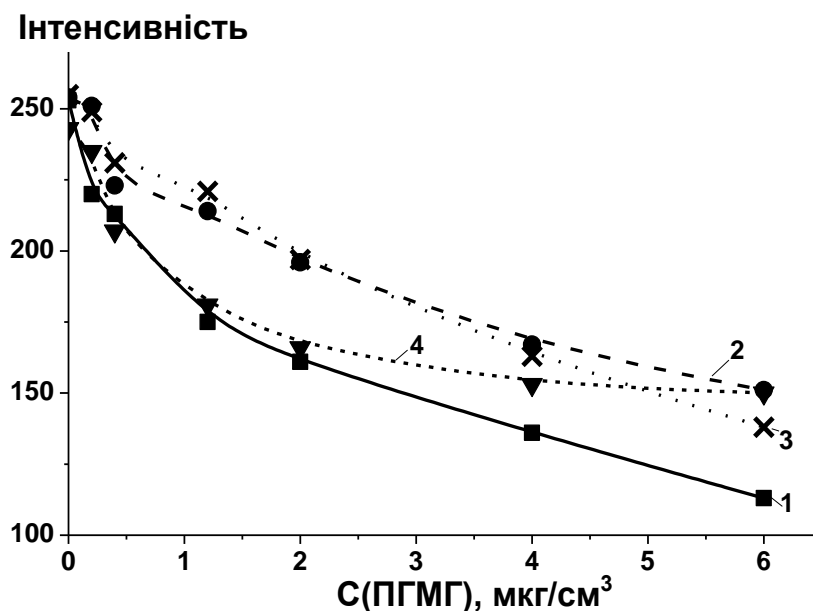


Рис. 3.18. Залежність інтенсивності кольоровості («G») від концентрації ПГМГХ на силікагелі з арсеназо III (1) та його комплексами з La(III) (2), Cu(II) (3) та Fe(III) (4).

У таблиці 3.7 наведені параметри відповідних градувальних залежностей. Діапазон визначуваних концентрації та межа детектування представлені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.7

Параметри градууювальних залежностей для визначення ПГМГХ на поверхні силікагелю в координатах «канал яскравості – концентрація ПГМГХ в розчині» (мкг/см³)

Використана система	Параметри градууювальної залежності типу $Y=Y_0+A\exp(-c/t)$			R ²
	Y ₀	A	t	
SiO ₂ -ПГМГХ- АІІІ	133,0	104,3	1,43	0,998
SiO ₂ -ПГМГХ-(La(III)-АІІІ)	137,7	120,1	2,76	0,986
SiO ₂ -ПГМГХ-(Cu(II)-АІІІ)	94,7	163,4	4,52	0,996
SiO ₂ -ПГМГХ-(Fe(III)-АІІІ)	150,5	92,6	1,09	0,998

Таблиця 3.8

Діапазон визначуваних концентрацій (ДВК) та межа визначення (C_{min}) ПГМГХ за допомогою сканера та результати апробації на модельних розчинах (мкг/см³) (n =3, P = 0,95)

Використана система	ДВК	C _{min}	Введено	Знайдено	S _r
SiO ₂ -ПГМГХ-(La(III)-АІІІ)	0,4-6	0,21	3	2,7	0,03
SiO ₂ -ПГМГХ-(Cu(II)-АІІІ)	0,4-6	0,95	1	1,1	0,12
SiO ₂ -ПГМГХ- (Fe(III)-АІІІ)	0,4-6	0,4	1,0	1,0	0,11

Також було досліджено вплив іонів металів у розчині на визначення концентрації ПГМГХ. Результати наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Вплив іонів металів на визначення ПГМГХ з комплексами La(III), Cu(II) та Fe(III) з арсеназо III

Комплекс	С(ПГМГХ) введено, мкг/см ³	С(ПГМГХ) знайдено, мкг/см ³					
		Mg(II)	Fe(III)	Cu(II)	Fe(II)	Al(III)	Zn(II)
La(III)	2,0	2,3	2,0	1,9	3,0	-	-
Cu(II)	2,0	2,4	2,3	-	-	-	-
Fe(III)	1,0	1,2		1,1		1,0	1,2

Утворення забарвлених асоціатів ПГМГХ з арсеназо III та його комплексами з металами на поверхні силікагелю дає змогу створити методики візуально-тестового визначення концентрації ПГМГХ в статичних умовах. Визначення кількості ПГМГХ відбувається шляхом порівняння забарвлення сорбату із забарвленням контрольної шкали. За інтенсивністю забарвлення визначали концентрацію ПГМГХ, яка відповідає концентрації в тому порівняльному зразку, колір якого найбільше співпадає з кольором одержаного адсорбату.

Можливості кількісної сорбції ПГМГХ на КЦ і його подальшої десорбції використані нами для розробки методик його кількісного аналізу. Для розробки сорбційно-фотометричної методики був обраний еозин К, який використовується для фотометричного визначення поліамінів. Крім того, цей барвник взаємодіє з аміногрупами ПГМГХ, і не утворює забарвлених комплексів з металами, присутніми в природній воді.

Отримання зразків для побудови градуовальної залежності кольоровості від концентрації ПГМГХ у воді проводили наступним чином: наважку кристалічної целюлози масою 0,1 г контактували при перемішуванні з 25 см³ розчину ПГМГХ в дистильованій воді протягом 30 хв. Рівноважний розчин декантували і до адсорбату додавали 10 см³ 0,0065% розчину еозину К, який контактували протягом 30 хв. Адсорбат відфільтровували та промивали

дистильованою водою до зникнення забарвлення промивних вод. Висушували за кімнатної температури та проводили вимірювання забарвлення твердої фази фотометрично або кольорометрично.

У спектрах дифузного відбиття зразків (рис. 3.19 а) спостерігається максимум при 535 нм і лінійна залежність інтенсивності поглинання ($F(R)$) від концентрації ПГМГХ (рис. 3.19 б) в розчині (в області 0 – 3 мкг/см³) та описується рівнянням: $F(R) = 0,178 + 0,039 \cdot C(\text{ПГМГХ})$ ($R^2 = 0,976$).

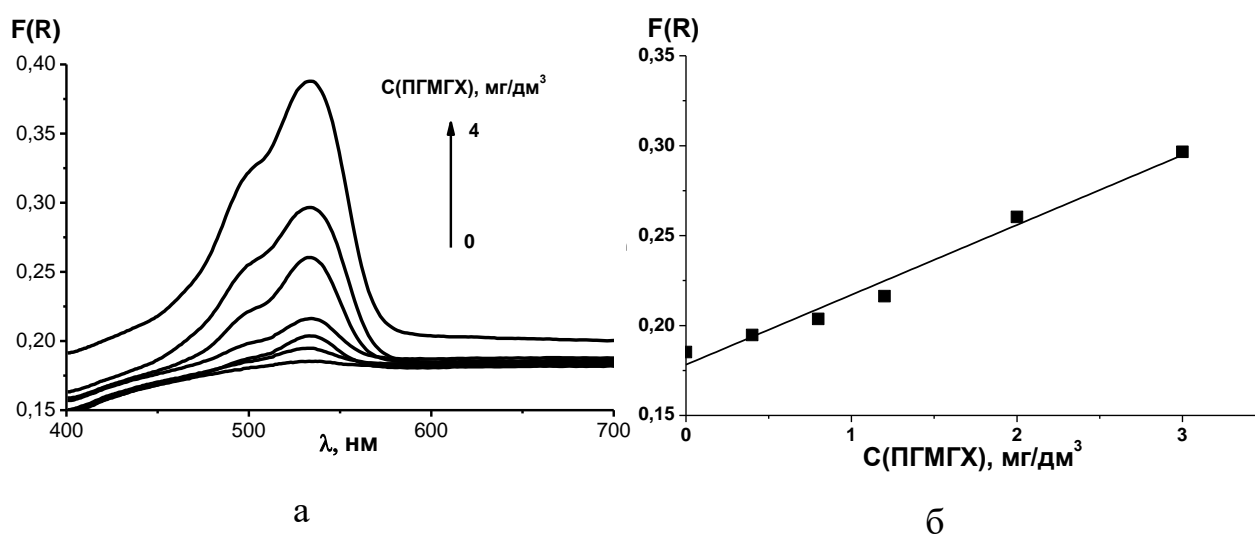


Рис. 3.19. СДВ сорбатів ПГМГХ на КЦ, оброблених еозином К (а), та залежність інтенсивності поглинання ($F(R)$) від концентрації ПГМГХ у розчині.

Утворення забарвлених асоціатів на поверхні дозволяє використовувати метод кольориметрії. Вимірювання проводили, як описано вище з використанням силікагелю. Градувальна залежність побудована в координатах інтенсивності найменш яскравого каналу («G») і описується спадаючою експонентою (рис. 3.20). Даний метод дозволяє визначати від 0,4 мкг/см³ ПГМГХ.

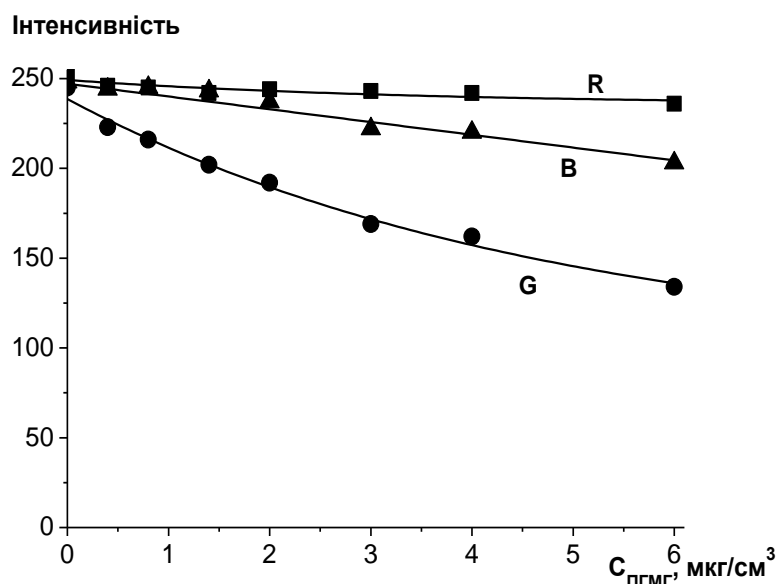


Рис. 3.20. Залежності R-, G-, B-складових забарвлення зразків ПГМГХ, сорбованих на КЦ з еозином, від концентрації ПГМГХ в розчині.

Оскільки інтенсивність забарвлення поверхні залежить від кількості ПГМГХ, було створено тест-шкалу для візуального визначення концентрації полімеру у воді в статичних умовах.

Результати визначення ПГМГХ в модельних розчинах методом "уведено – знайдено" з використанням КЦ і еозину методом СДВ та кольорометрії представлені в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Результати визначення ПГМГХ в модельних розчинах з використанням КЦ і еозину (n = 3, P = 0,95)

C(ПГМГХ) _{введено} , мкг/см ³	C(ПГМГХ) _{знайдено} , мкг/см ³	
	Спектроскопія дифузного відбиття	Кольорометрія
0,6*	0,7±0,11	0,78±0,17
1,2*	1,2±0,12	1,4±0,3
3,6*	3,5±0,17	3,4±0,7
2**	2,1±0,14	2,2±0,3

* дистильована вода

** водопровідна вода

Крім того, було розроблено методику тест-визначення концентрації ПГМГХ в динамічних умовах: наважку кристалічної целюлози масою 0,05 г вміщали в колонку діаметром 4 мм, при цьому висота сорбенту в колонці становить ~ 7 мм. Далі крізь колонку пропускали 25 см³ розчину, що містить ПГМГХ, зі швидкістю ~ 0,1 см³/хв. Після цього сорбент обробляли 1 см³ 0,065% розчину еозину і промивали 5 см³ дистильованої води. Градувальний графік будували в координатах «висота забарвленого стовпчика від кількості ПГМГХ». Результати тест-визначення ПГМГХ в динамічному режимі в модельних розчинах з використанням КЦ і еозину представлені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Результати тест-визначення ПГМГХ в динамічному режимі в модельних розчинах з використанням КЦ і еозину (n = 3, P = 0,95)

V(розчину), см ³	m(ПГМГХ), мкг	
	Введено	Знайдено
25	40	41±10
100	40	39±10
200	40	38±10

Після проведення сорбційного концентрування ПГМГХ в динамічних умовах здійснювали десорбцію пропусканням 10 см³ 0,02 М розчину НСІ. Вміст полімеру в елюаті визначали фотометричним методом з еозином за методикою [89], згідно з якою визначення проводять у присутності фосфатного буфера з рН = 6,86. Результати визначення концентрації ПГМГХ в модельних розчинах після попереднього концентрування целюлозою представлені в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12

Результати визначення ПГМГХ в модельних розчинах фотометричним методом після десорбції з КЦ (n = 3, P = 0,95)

V(розчину), см ³	C(ПГМГХ), мкг/см ³	
	Введено	Знайдено
250	0,120	0,12±0,04
500	0,050	0,053±0,006
1000	0,025	0,025±0,017

Таким чином, сорбційно-фотометричний метод визначення ПГМГХ з використанням КЦ для його концентрування і подальшої десорбції є найбільш чутливим і дозволяє детектувати його в кількостях значно нижче ГДК.

Висновки до Розділу 3.

Встановлено, що кількісне вилучення ПГМГХ на поверхні силікагелю відбувається при рН 2 – 8, а на кристалічній целюлозі – при рН 6 – 9. Така різниця обумовлена різною кислотністю гідроксильних груп на поверхні сорбентів.

Методом капілярного електрофорезу показано, що сорбція олігомерів ПГМГХ з великою молекулярною масою на SiO_2 необоротна, а з поверхні КЦ десорбується повністю 1М розчином натрій хлориду. Зі зростанням молекулярної маси ПГМГХ збільшується кількість центрів зв'язування, що обумовлює міцність його зв'язку з поверхнею та утруднення його десорбції. Це дозволяє відділити низькомолекулярні фракції та створювати сорбенти з постійним складом.

Оцінено адекватність опису рівноважної адсорбції ПГМГХ на СГ та КЦ з використанням теоретичних моделей Генрі, Ленгмюра та Фрейндліха. Показано, що модель Ленгмюра найкраще описує експериментальні дані ($R^2 > 0,95$) на всьому інтервалі концентрацій, тоді як модель Генрі – на початкових відрізках.

На основі проведених досліджень, розроблені методики визначення низьких концентрацій ПГМГХ, а саме: кольорометричні, твердофазно-фотометричні та тест-методики з використанням силікагелю, арсеназо III та його комплексів з Cu(II) , La(III) та Fe(III) ($\text{MB} = 0,4 \text{ мг/дм}^3$); кольорометричні, твердофазно-фотометричні та тест-методики з використанням кристалічної целюлози та еозину К ($\text{MB} = 0,4 \text{ мг/дм}^3$); фотометрична з еозином – після концентрування на целюлозі ($\text{MB} = 0,025 \text{ г/дм}^3$).

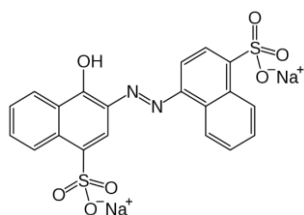
Основний зміст даного розділу опубліковано в роботі [94].

РОЗДІЛ 4

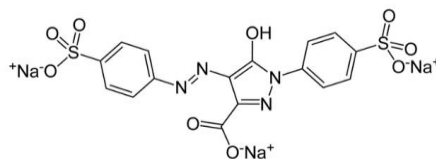
АДСОРБЦІЯ СИНТЕТИЧНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ НА СИЛКАГЕЛІ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИН ГІДРОХЛОРИДОМ

Силікагель, імпрегнований полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом, який використовують для закріплення комплексів металів з лігандами аніонної природи, є перспективним матеріалом для вилучення харчових барвників, які, в більшості випадків, є сульфореагентами.

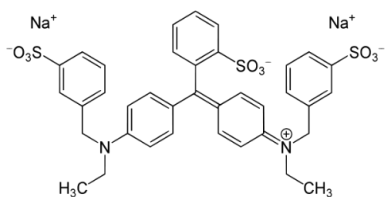
Даний розділ присвячено дослідженню адсорбційних властивостей [SiO₂-ПГМГХ] відносно азорубіну, жовтого «сонячний захід», тартразину, діамантового синього, індигокарміну та шоколадного коричневого:



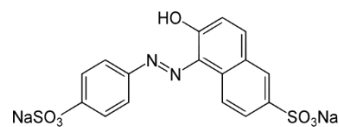
Азорубін



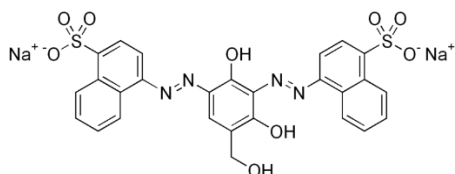
Тартразин



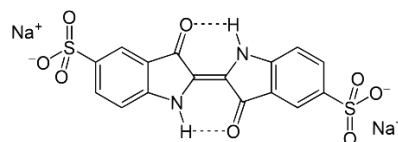
Діамантовий синій



Жовтий «сонячний захід»



Шоколадний коричневий



Індигокармін

4.1. Закономірності адсорбції харчових барвників на [SiO₂-ПГМГХ]

Було вивчено сорбцію азорубіну, тартразину, жовтого «сонячний захід», діамантового синього, індигокарміну та шоколадного коричневого на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом, в інтервалі рН від 1 до 8 в статичних умовах. Отримані залежності ступеню вилучення від рН наведено на рис.4.1. Як видно з графіків, максимальний ступінь вилучення діамантового синього спостерігається при рН 3 – 4, а АЗР, ТАР та ЖЗС – рН 4 – 5,5, і становить ~ 99 %. За цих умов барвники в розчині знаходяться у вигляді двохтрьох-зарядного аніону (рис. 4.2).

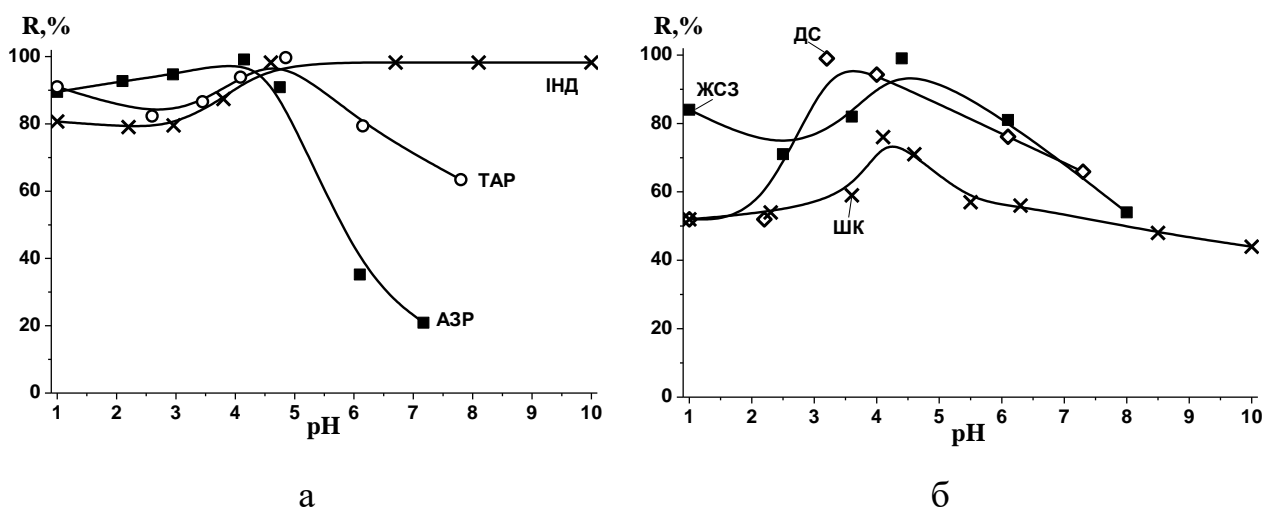


Рис. 4.1. Залежність ступеню сорбції синтетичних харчових барвників на [SiO₂-ПГМГХ] від рН розчину ($C(\text{АЗР})=0,072$ ммоль/дм³, $C(\text{ТАР})=0,02$ ммоль/дм³, $C(\text{ЖЗС})=0,02$ ммоль/дм³, $C(\text{ДС})= 0,012$ ммоль/дм³, $C(\text{ІНД})= 0,064$ ммоль/дм³, $C(\text{ШК})= 0,046$ ммоль/дм³, $V=25$ см³, $m_c = 0,1$ г, $\tau =60$ хв)

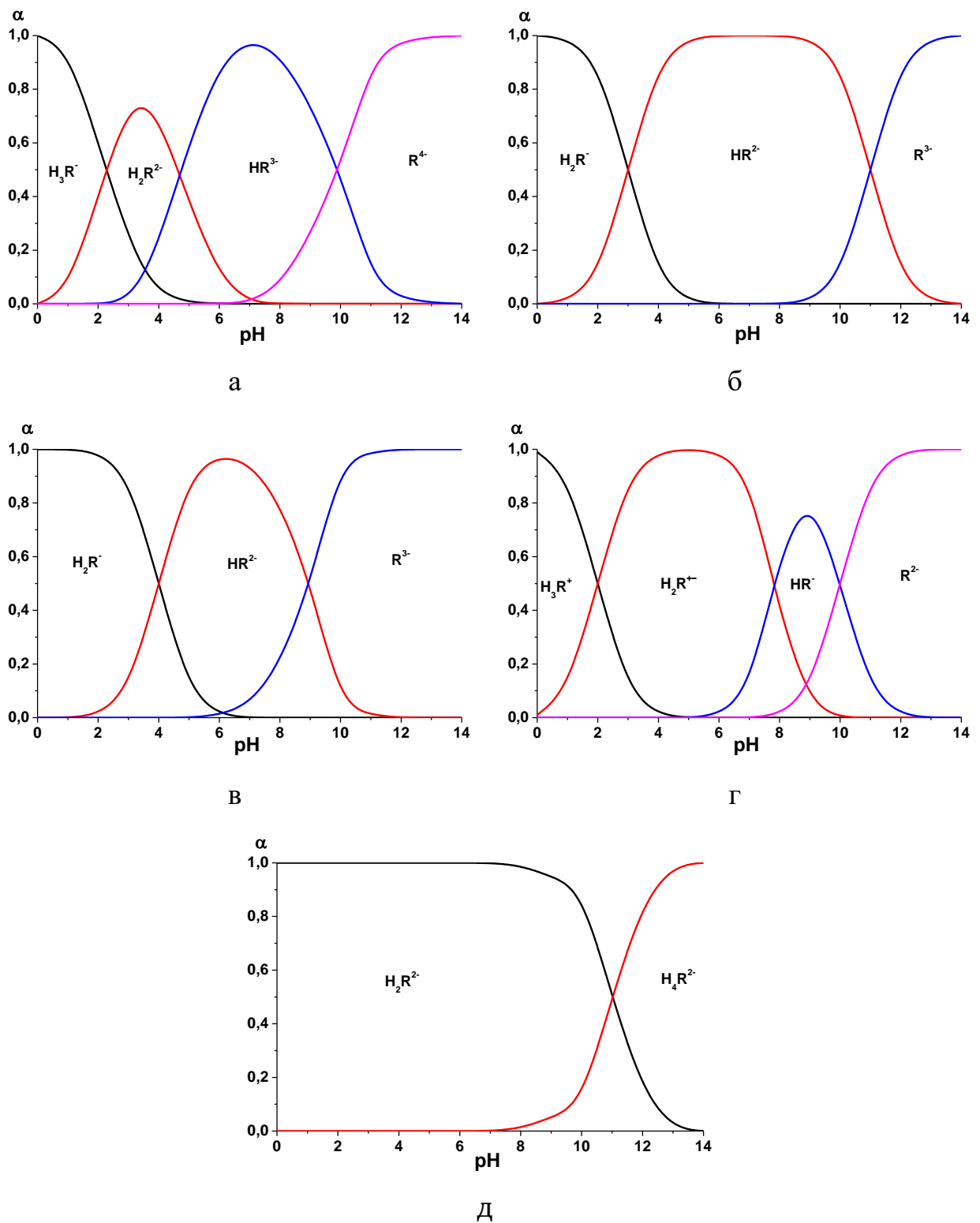


Рис. 4.2. Діаграми розподілу іонних форм тартразину (а), жовтого «сонячний захід» (б), азорубіну (в), діамантового синього (г) та індигокарміну (д) в розчині [95].

Між тим, максимальний ступінь вилучення шоколадного коричневого спостерігається при рН 4 – 5 та не перевищує ~ 75 %. Така особливість,

ймовірно, пов'язана з тим, що харчовий продукт містить лише 75 % самого азобарвника, інші 25 % – домішки, до складу яких входять кам'яновугільні смоли.

Згідно з роботою [96], вилучення аніонних барвників проходить при рН нижче рН точки нульового заряду. У цьому випадку фіксація барвників відбувається за рахунок міжйонної взаємодії негативно заряджених груп барвників та гуанідиновими фрагментами ПГМГХ. Зниження ступеню вилучення при рН > 6 може бути пов'язане з переходом ПГМГХ у незаряджену форму [89], а також зі зростанням конкуренції між гідроксид-аніонами в розчині та SO_3^- -групами барвника за доступні адсорбційні центри [91].

Індигокармін, на відміну від інших досліджених барвників, кількісно вилучається з розчину на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ в широкому інтервалі рН 4 – 10. За цих умов барвник знаходиться у вигляді двозарядного аніону та не переходить в інші форми.

На рис.4.3 наведено залежності ступеню вилучення барвників в оптимальних умовах від часу контакту фаз. Як видно з отриманих графіків, для більшості барвників адсорбційна рівновага між розчином барвника й адсорбентом досягається за 15 – 20 хв. Лише у випадку шоколадного коричневого для досягнення стану рівноваги потрібен контакт фаз протягом 1 години.

На початковій стадії сорбції спостерігається швидке вилучення барвників з розчину, що пов'язано з наявністю великої кількості вільних адсорбційних центрів. На цій стадії лімітуючим фактором є процес дифузії барвника з об'єму розчину до поверхні адсорбенту. Подальше зниження швидкості адсорбції пов'язане зі зменшенням кількості доступних адсорбційних центрів та досягненням стану рівноваги. На останніх стадіях лімітуючим є процес адсорбції, внаслідок зменшення доступності активних центрів [92].

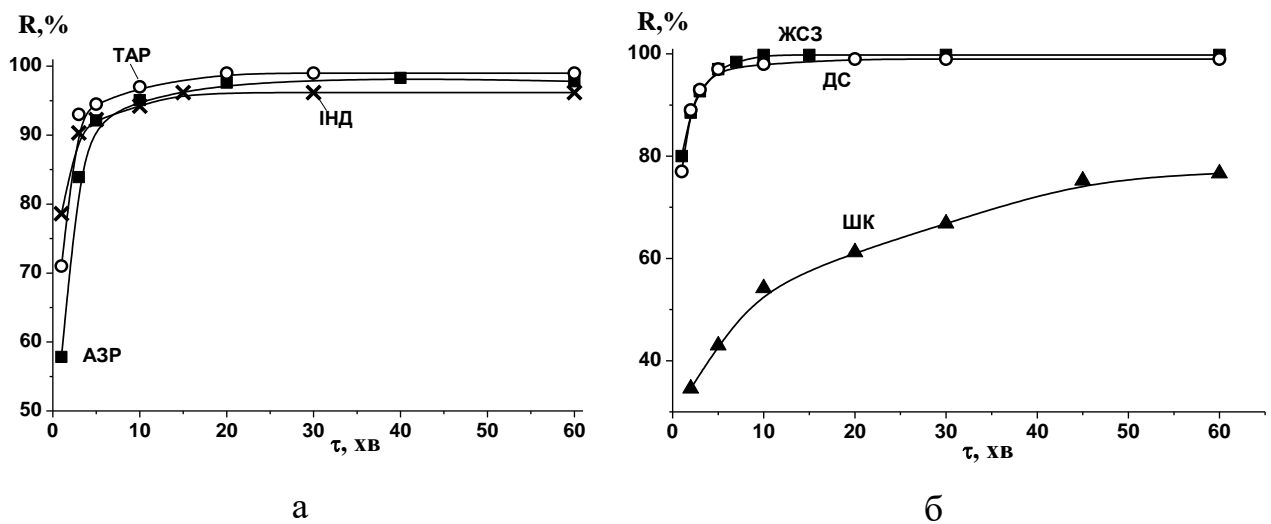


Рис. 4.3. Залежність ступеню вилучення барвників [SiO₂-ПГМГХ] від часу контакту ($C(\text{АЗР}) = 0,036$, $C(\text{ТАР}) = 0,02$, $C(\text{ЖСЗ}) = 0,036$, $C(\text{ДС}) = 0,04$, $C(\text{ІНД}) = 0,064$, $C(\text{ШК}) = 0,046$ ммоль/дм³, $V = 25$ см³, $m_c = 0,1$ г, рН = 4).

Кінетику сорбції було вивчено з використанням моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядку та Єловича. Значення констант k_1 , k_2 та β були отримані з графіків залежностей $\ln(q_e - q_t)$ від t , t/q_t від t та q_t від $\ln t$ відповідно (рис.4.4). Розраховані константи швидкості та коефіцієнти кореляції наведено в таблиці 4.1. Аналіз отриманих коефіцієнтів кореляції свідчить, що кінетичні залежності краще лінеаризуються в координатах моделі псевдо-другого порядку ($R^2 > 0,99$). Це, згідно з [92], вказує на високу спорідненість між адсорбатом і адсорбентом. Крім того, для моделі Єловича також отримано високі значення коефіцієнтів кореляції ($R^2 > 0,9$).

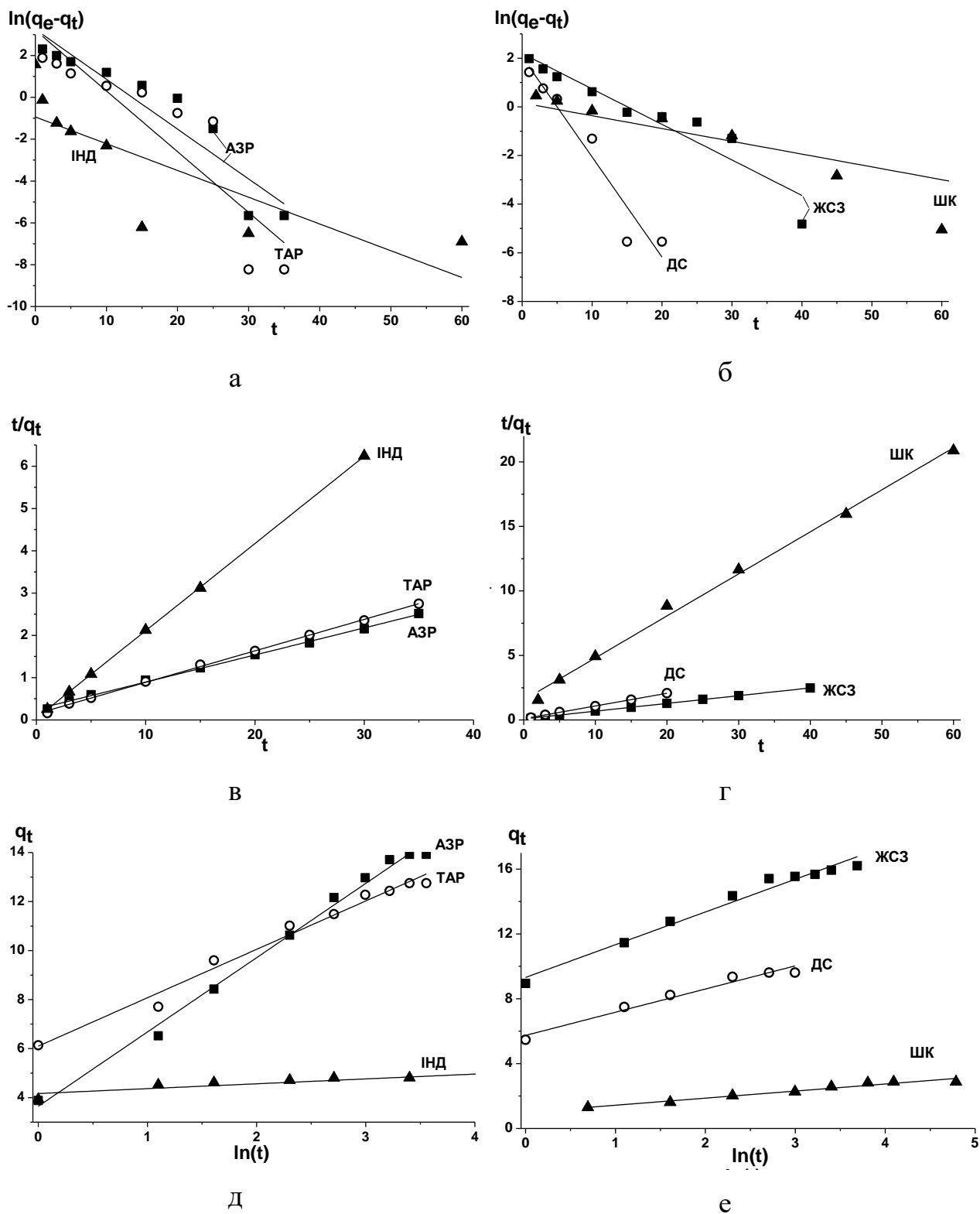


Рис. 4.4. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ в координатах кінетичних псевдопершого (а, б) і псевдодругого (в, г) порядку та Єловича (д, е).

Таблиця 4.1

Параметри кінетичних моделей сорбції харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$

Модель	Барвник	R^2	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$q_e, \text{мг/г}$
псевдо-першого порядку	Азорубін	0,869	0,24	25,7
	Тартразин	0,776	0,29	24,8
	Жовтий «сонячний захід»	0,893	0,14	9,1
	Діамантовий синій	0,921	0,41	7,8
	Індигокармін	0,601	0,13	0,4
	Шоколадний коричневий	0,795	0,05	1,2
псевдо-другого порядку	Барвник	R^2	$k_2, \text{г/мг}\cdot\text{хв}$	$q_e, \text{мг/г}$
	Азорубін	0,998	0,02	15,6
	Тартразин	0,999	0,04	13,4
	Жовтий «сонячний захід»	0,999	0,04	16,6
	Діамантовий синій	0,999	0,38	10,1
	Індигокармін	0,999	0,88	4,8
	Шоколадний коричневий	0,995	0,07	3,1
Словича	Барвник	R^2	$\beta, \text{г/мг}$	$\alpha, \text{г/мг}\cdot\text{хв}$
	Азорубін	0,991	0,33	10,1
	Тартразин	0,981	0,51	43,3
	Жовтий «сонячний захід»	0,973	0,49	2
	Діамантовий синій	0,961	0,70	79,2
	Індигокармін	0,723	5,04	-
	Шоколадний коричневий	0,955	2,29	4,3

Співставлення експериментальних і теоретичних, розрахованих за допомогою математичних моделей, кінетичних кривих адсорбції барвників

(рис.4.5) також вказує, що експериментальні дані підпорядковуються моделі Єловича та псевдопершого порядку.

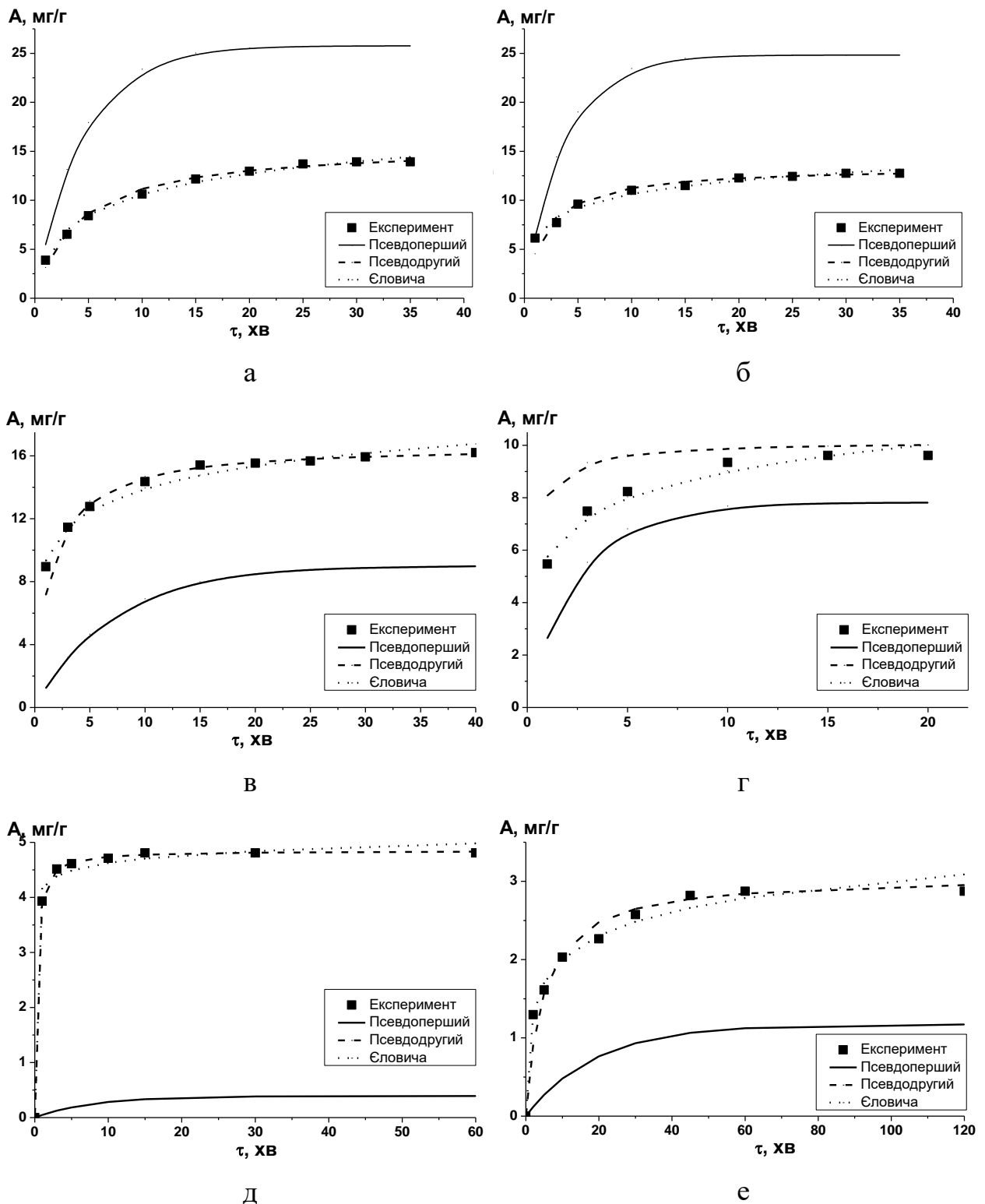


Рис. 4.5. Експериментальні та теоретичні, розраховані за допомогою моделей Єловича, псевдопершого та псевдодругого порядку, кінетичні криві адсорбції АЗР (а), ТАР (б), ЖСЗ (в), ДС (г), ІК (д) та ШК (е).

На рис. 4.6 наведено залежності ступеню вилучення барвників від концентрації хлориду натрію в розчині. Як видно з отриманих результатів, присутність великих концентрацій електроліту найбільше впливає на вилучення тартразину та жовтого «сонячний захід». Між тим, ступінь вилучення азорубіну знижується лише на 10 –15 %. Іонна сила розчину значно впливає на сорбцію речовин, що відбувається за рахунок міжіонних взаємодій. Ймовірно, окрім електростатичного притягання між сульфогрупами групами барвника та гуанідиновими фрагментами ПГМГХ, в цьому випадку може існувати специфічна взаємодія ароматичної системи барвника з метиленовими фрагментами ПГМГХ. Крім того, азобарвники, до складу яких входять конденсовані бензенові кільця, здатні до гідрофобних взаємодій. Так, на вилучення азорубіну, який містить у структурі два конденсовані бензенові кільця, присутність електроліту впливає найменше.

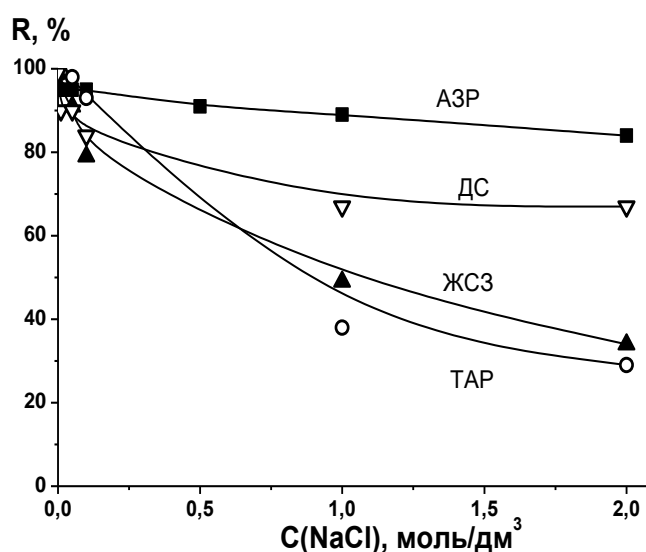


Рис. 4.6. Залежність ступеню вилучення барвників сорбентом [SiO₂-ПГМГХ] від концентрації NaCl в розчині.

Ізотерми сорбції досліджених харчових барвників на [SiO₂-ПГМГХ], отримані в оптимальних умовах, наведені на рис.4.7. З ізотерм сорбції видно, що при низьких концентраціях барвників спостерігається їх кількісне вилучення з розчинів. Максимальна сорбційна ємність за АЗР, ЖСЗ, ТАР, ІНД, ШК та ДС становить – 0,038, 0,036, 0,031, 0,045, 0,007 та 0,012 ммоль/г,

відповідно. Така різниця в адсорбційних ємностях може бути пов'язана як з розміром молекул барвників, так і з розташуванням на поверхні сорбенту. Значення сорбційної ємності дещо нижчі кількості гуанідинових груп сорбенту, що можна пояснити великим розміром молекул барвників.

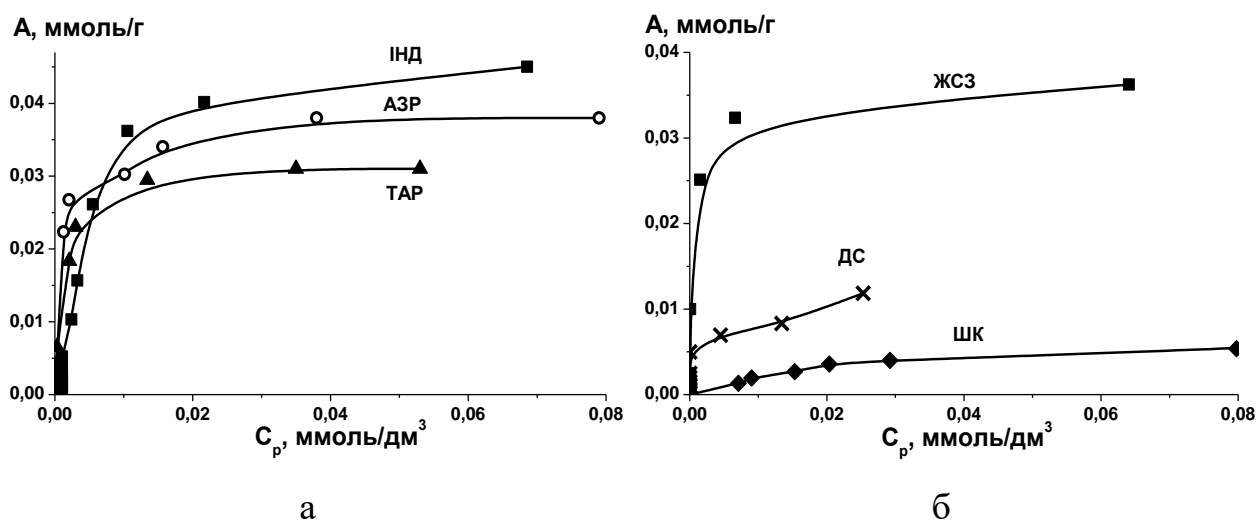


Рис. 4.7. Ізотерми сорбції харчових барвників на [SiO₂-ПГМГХ] ($m_c = 0,2$ г, $\tau = 60$ хв).

Для інтерпретації отриманих ізотерм було використано моделі Ленгмюра та Фрейндліха. Визначення параметрів теоретичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха виконували шляхом екстраполяції даних в координатах відповідних рівнянь (рис. 4.8). Аналіз отриманих коефіцієнтів кореляції (табл. 4.2) свідчить, що краще описує експериментальні ізотерми модель Ленгмюра ($R^2 > 0,95$). Крім того, значення сорбційної ємності, розраховані за рівнянням Ленгмюра, близькі до значень, встановлених експериментально. З цього можна зробити висновок про формування моношару барвників на поверхні адсорбенту та енергетичну однорідність адсорбційних центрів.

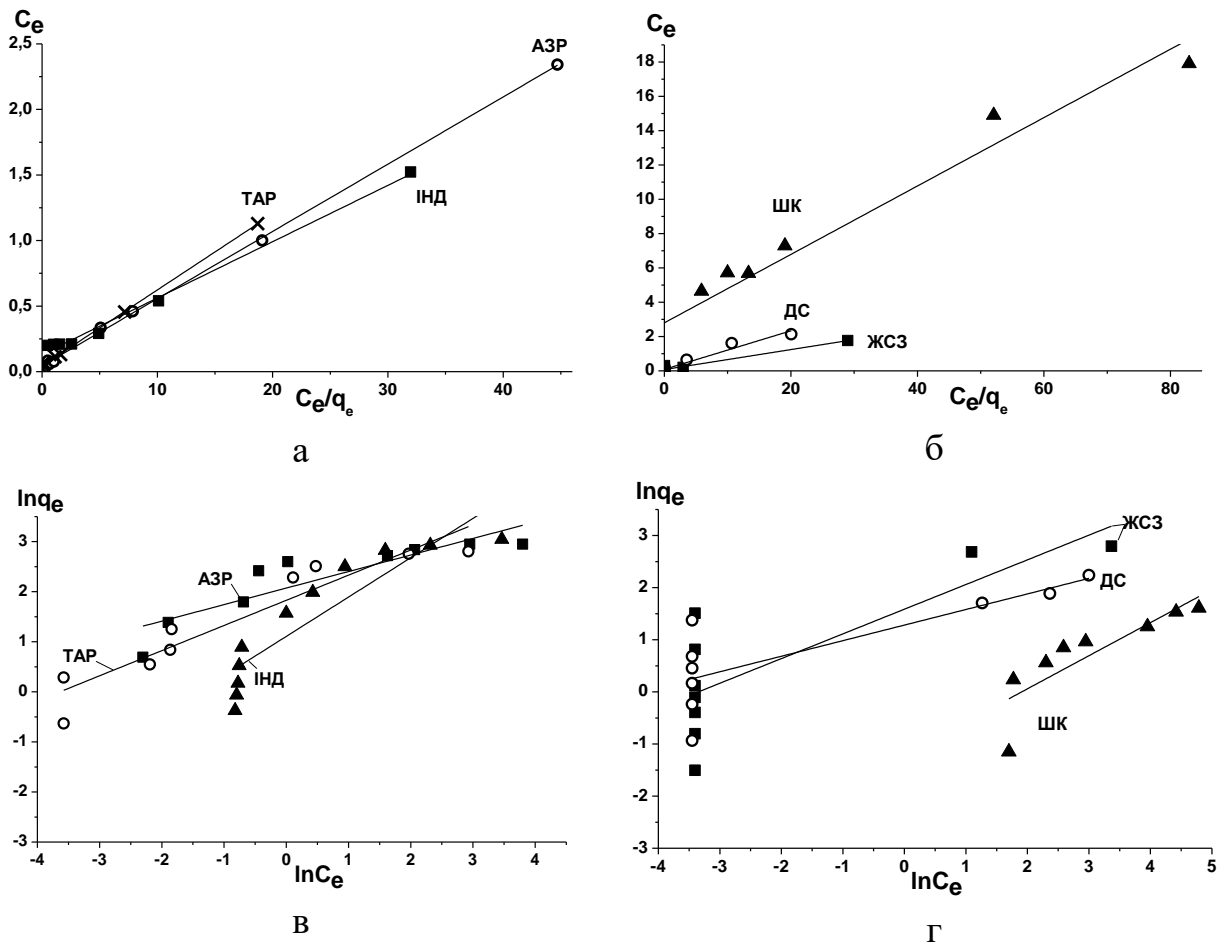


Рис. 4.8. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ у координатах ізотерм Ленгмюра (а, б) та Фрейндліха (в, г).

Таблиця 4.2

Константи Ленгмюра та Фрейндліха для сорбції харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$

Барвник	Ізотерми Ленгмюра			Ізотерми Фрейндліха		
	R^2	$K_L, \text{дм}^3/\text{мг}$	$A_\infty, \text{мг/г}$	R^2	$K_F, \text{мг/г}$	n
АЗР	0,999	1,179	19,5	0,758	7,9	3,03
ТАР	0,999	1,323	17,3	0,882	6,2	1,99
ЖЗС	0,968	0,758	17,3	0,521	4,3	1,92
ДС	0,957	1,274	8,9	0,515	3,2	2,89
ІНД	0,993	0,326	23,2	0,798	3,0	1,27
ШК	0,924	0,071	5,0	0,674	0,3	1,57

З використанням розрахованих констант рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха було змодельовано теоретичні ізотерми адсорбції СХБ. Співставлення експериментальних ізотерм сорбції та розрахованих за допомогою теоретичних моделей (рис.4.9) також вказує, що для опису адсорбції в усьому інтервалі концентрацій краще підходить модель Ленгмюра.

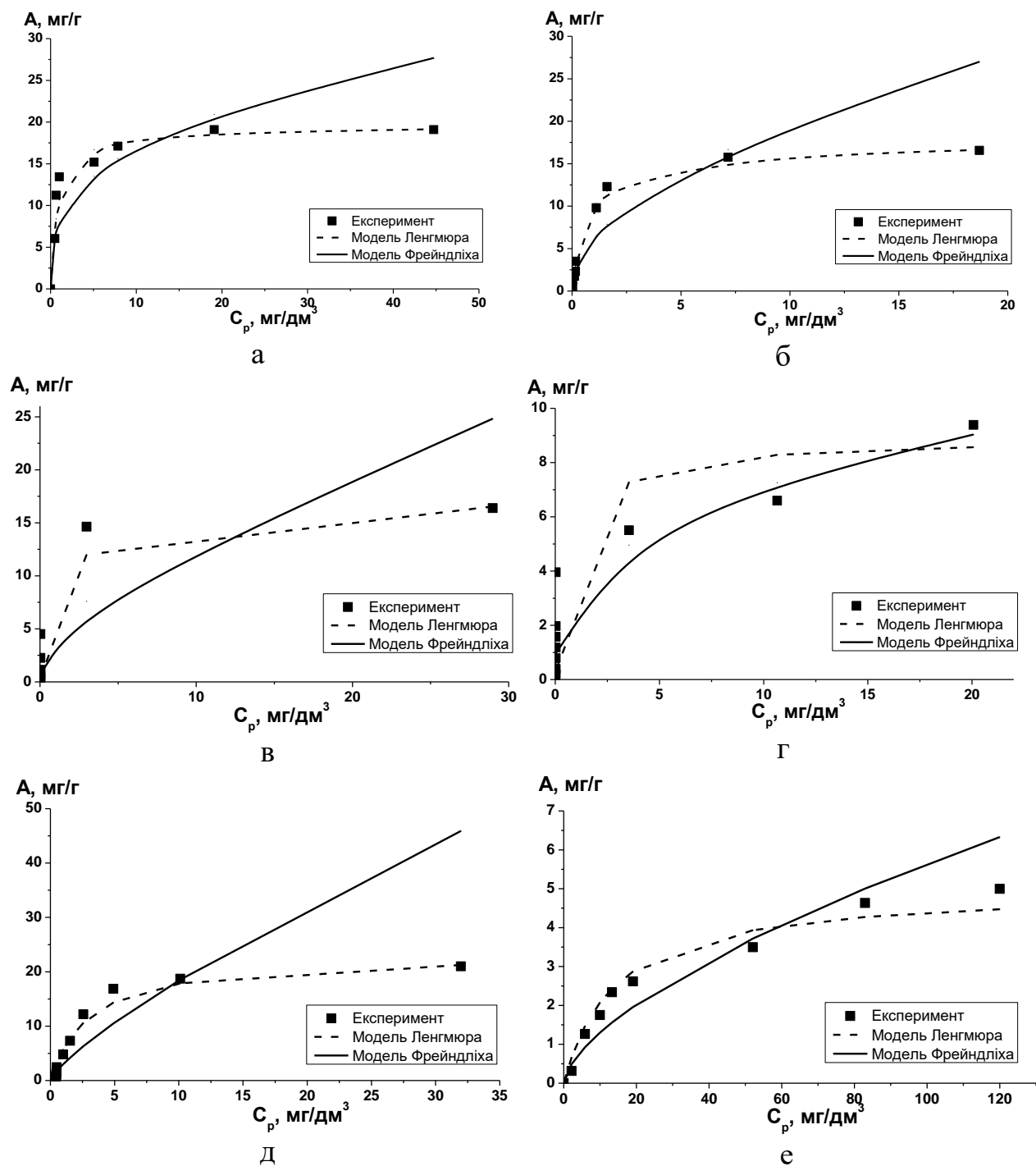


Рис. 4.9. Експериментальні й теоретичні, розраховані за моделей Ленгмюра і Фрейндліха, ізотерми адсорбції АЗР (а), ТАР (б), ЖСЗ (в), ДС (г), ІК (д) та ШК (е) на [SiO₂-ПГМГХ].

Було досліджено десорбцію барвників з поверхні сорбенту в інтервалі рН від 0 до 10. Встановлено, що у дослідженому інтервалі барвники не десорбуються. З використанням водного розчину етанолу (1:1) максимальний ступінь десорбції спостерігається для діамантового синього (рис.4.10) і становить 30 %.

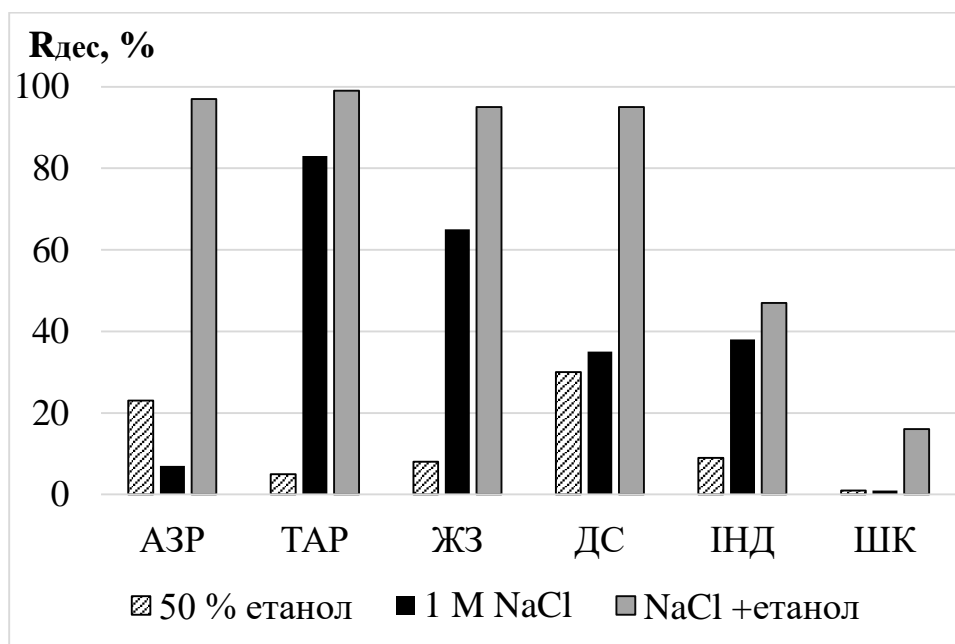


Рис. 4.10. Десорбція азорубіну, тартразину, жовтого «сонячний захід», індигокарміну, шоколадного коричневого та діамантового синього з поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ ($V_{\text{р-ну}}=25 \text{ см}^3$).

Як видно з рис. 4.10, розчин натрій хлориду (1 моль/дм³) краще десорбує СХБ з поверхні, а ступінь десорбції знижується в ряду ТАР > ЖСЗ > ІНД > ДС > АЗР > ШК, що узгоджується з результатами дослідження впливу електроліту на сорбцію барвників. Проте, таким чином вдається кількісно елюювати з поверхні лише тартразин, ступінь десорбції якого становить ~ 85 %, з використанням кількох порцій елюенту.

Кількісної десорбції (> 95 %) більшості досліджених барвників вдалося досягти з використанням суміші 1 М водного розчину NaCl з етанолом у співвідношенні 1:1. Однак, таким чином з поверхні змивається йсам ПГМГХ, оскільки при повторній сорбції барвника сорбційна ємність зменшується у три

рази. У випадку індигокарміну ступінь десорбції не перевищує 50 %, а шоколадного коричневого – 10 %.

Таким чином, можливість кількісної сорбції та, в деяких випадках, десорбції барвників на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідином, може бути використано для попереднього концентрування досліджених харчових барвників й відділення їх від супутніх компонентів. А відсутність власного забарвлення сорбенту дозволяє використати сорбент для створення методик визначення харчових барвників безпосередньо у фазі сорбенту.

4.2. Визначення харчових барвників у напоях з використанням [SiO₂-ПГМГХ]

Спектральні характеристики синтетичних харчових барвників, адсорбованих на поверхні силікагелю з іммобілізованим ПГМГХ, було досліджено за допомогою спектроскопії дифузного відбиття. Встановлено, що зміщення максимумів у спектрах дифузного відбиття СХБ адсорбованих на поверхні силікагелю (порівняно з електронними спектрами їх розчинів) не перевищує 10 нм (табл.4.3).

Таблиця 4.3

Значення λ_{\max} для харчових барвників у розчині та на поверхні [SiO₂-ПГМГХ]

Барвник	λ_{\max} , нм	
	у розчині (рН = 6,5)	на поверхні
Азорубін	516	515
Тартразин	426	430
Жовтий СЗ	483	480
Діамантовий синій	635	630

Інтенсивність забарвлення поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$, обробленого розчинами досліджуваних барвників, зростає пропорційно його кількості на поверхні, що було покладено в основу тестових, сорбційно-кольорометричних та твердофазно-фотометричних методик визначення СХБ.

Приготування градуювальних залежностей проводили наступним чином: наважку сорбенту ($[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$) масою 0,2 г контактували з 25 см³ розчинів харчових барвників протягом 15 хв при оптимальному значенні рН. Адсорбати відфільтровували, промивали та висушували при кімнатній температурі.

Використовуючи зростання інтенсивності забарвлення поверхні від кількості адсорбованого барвника на поверхні, були створені тест-шкали для їхнього візуального визначення. Цей метод дозволяє визначати барвники у таких межах (г барвника в 25 см³ розчину): азорубін – від 25 до 500, тартразин – від 10 до 250, жовтий «сонячний захід» – від 20 до 450, діамантовий синій – від 10 до 400, індигокармін – від 5 до 500 та шоколадний коричневий – від 50 до 500.

Як видно з рис. 4.11, зі зростанням вмісту барвника в розчині спостерігається пропорційне збільшення інтенсивності смуги поглинання в спектрі, що дозволяє використати $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ та спектроскопію дифузного відбиття для розробки твердофазно-фотометричних методик визначення їх у водних розчинах.

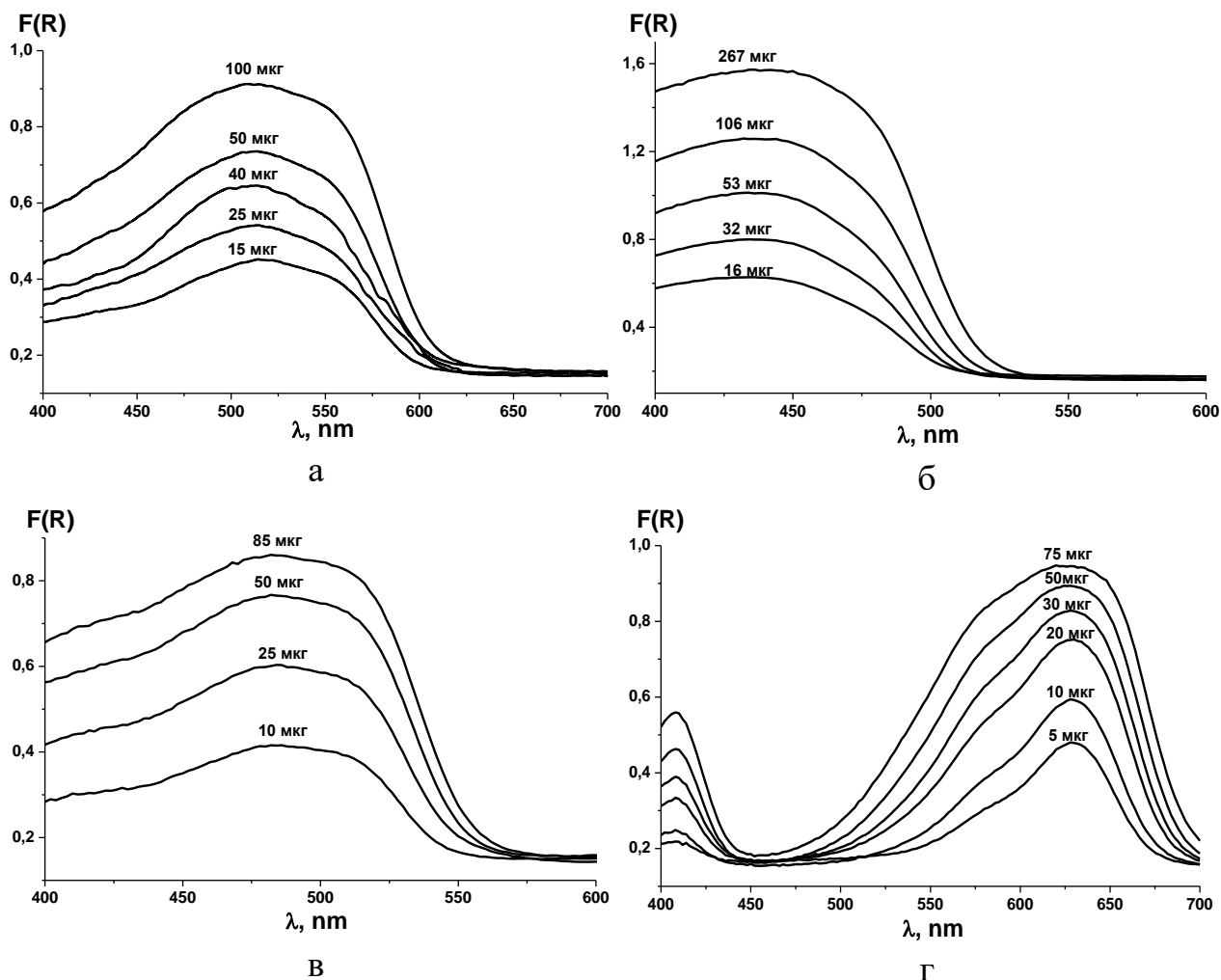


Рис. 4.11. Спектри дифузного відбиття $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ з адсорбованими: а – азорубіном, б – тартразином, в – жовтим «сонячний захід», г – діамантовим синім.

На рис.4.12 наведені залежності інтенсивності функцій Кубелки-Мунка від вмісту барвника в розчині. Як видно з рисунка, спостерігається відхилення залежності « $F(R)$ – маса барвника» від прямої лінії. Найкраще отримані залежності описує функція ($y=a \cdot x^b$), тому для побудови градуювальної залежності було вибрано саме її. Діапазон визначуваних концентрацій та рівняння градуювальних залежностей наведено в табл. 4.4.

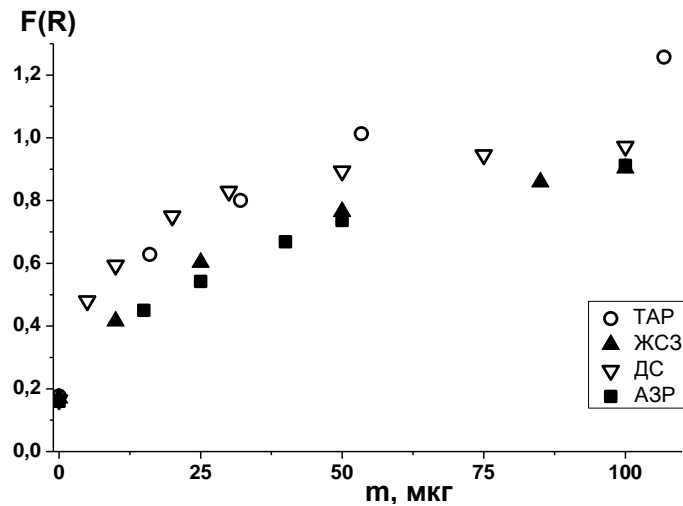


Рис. 4.12 Залежність функції Кубелки-Мунка-Гуревича (F(R)) від вмісту барвника в зразку.

Таблиця 4.4

Рівняння градувальних залежностей F(R) від вмісту барвників у водному розчині (V = 25 см³)

Барвник	Градувальна залежність	Діапазон визначуваних концентрацій, мкг
Азорубін	$y=0,168 \cdot x^{0,369}$ ($R^2=0,991$)	0 – 100
Тартразин	$y=0,180 \cdot x^{0,371}$ ($R^2=0,973$)	0 – 250
Жовтий ЗС	$y=0,108 \cdot x^{0,421}$ ($R^2=0,973$)	0 – 100
Діамантовий синій	$y=0,201 \cdot x^{0,342}$ ($R^2=0,964$)	0 – 50

Утворення забарвлених асоціатів на поверхні дозволяє застосувати метод кольориметрії з використанням планшетного сканера та програм цифрової обробки зображень. Автори [97,98] запропонували метод кольориметрії для визначення барвників нанесених на папір та сканування пластинок для тонкошарової хроматографії. Однак ці методи не передбачають стадії концентрування та відділення від супутніх компонентів. Крім того, використання модифікованого силікагелю дозволяє спростити аналіз, оскільки пропускається стадія десорбції барвників.

Градувальні залежності будували за методикою описаною вище. Отримані криві, наведені на рис.4.13, описуються експонентою першого

порядку та побудовані в координатах «інтенсивність каналу від концентрації барвника». Вибрані канали кольоровості для кожного барвника, рівняння та коефіцієнти кореляції наведено в таблиці 4.5.

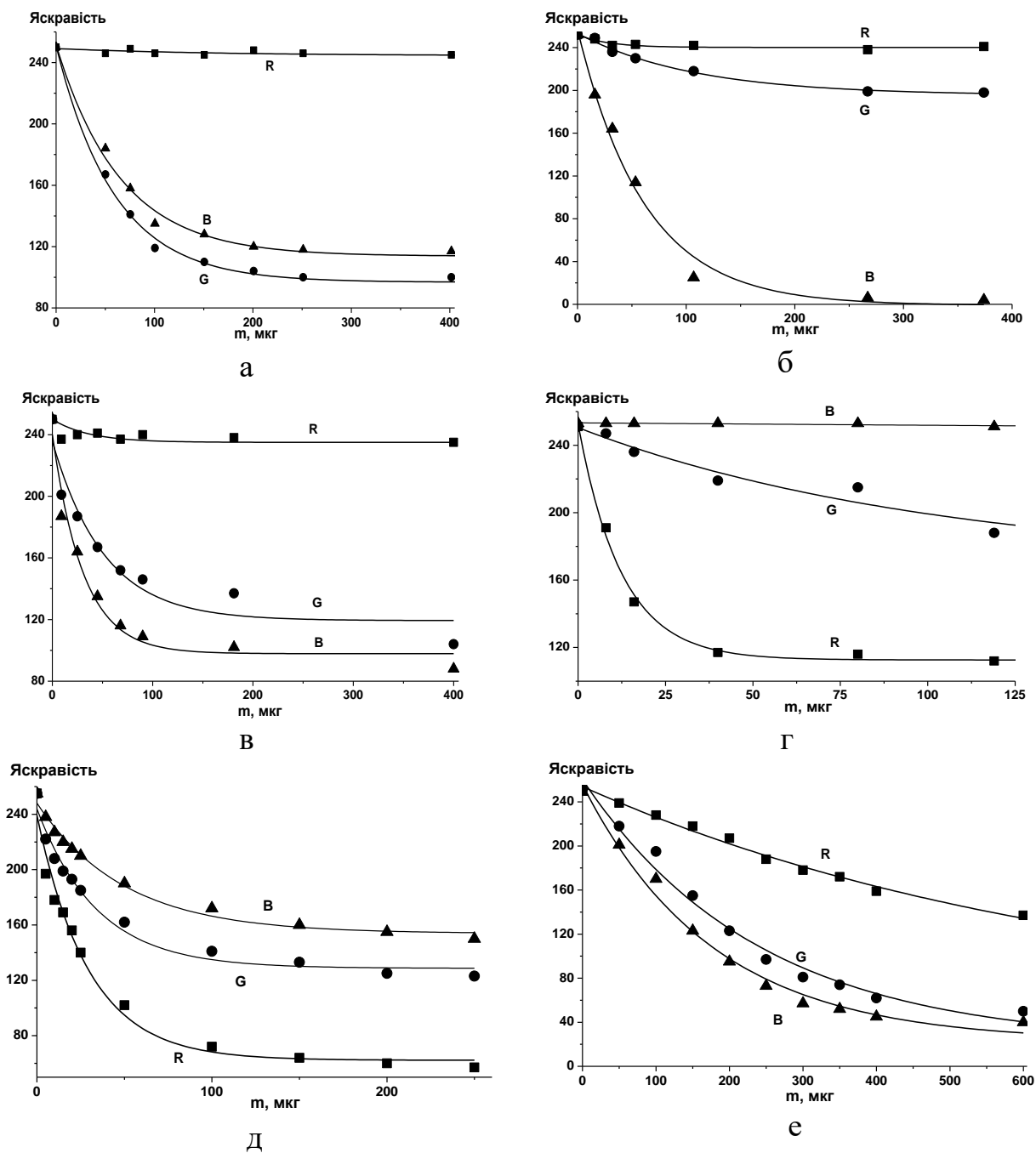


Рис. 4.13. Залежність інтенсивності каналів кольоровості від концентрації АЗР (а), ТАР (б), ЖСЗ (в), ДС (г), ІНД (д) та ШК (е).

Таблиця 4.5

Канали кольоровості, вибрані для визначення барвників на поверхні та параметри градууювальної залежності в координатах «канал – маса барвника» (мкг)

Барвник	Канал	Параметри градууювальної залежності типу $Y=Y_0+A\exp(-c/t)$			R ²
		Y ₀	A	t	
Азорубін	G	97,3	153,5	59,2	0,994
Тартразин	B	-133,9	383,4	121,8	0,996
Жовтий «сонячний захід»	B	105,1	137,1	26,3	0,967
Діамантовий синій	R	112,8	139,5	12,4	0,994
Індигокармін	R	62,2	177,05	29,6	0,980
Шоколадний коричневий	B	22,4	233,4	176,8	0,987

Визначення барвників у напоях. Для апробації запропонованих методик було використано напої «Pit Bull», «Mirinda» та «4moveZero».

Для визначення вмісту барвників у напоях у колбу вміщали 0,2 г [SiO₂-ПГМГХ], додавали 15 см³ дистильованої води, аліквотну частину напою (1 – 20 см³) та контактували протягом 15 хв (до повного знебарвлення розчину). Сорбент відфільтровували та висушували при кімнатній температурі. Далі проводили дослідження твердої фази. Вміст барвників розраховували за градууювальними графіками.

Результати визначення харчових барвників у напоях з використанням спектроскопії дифузного відбиття та кольорометрії наведено в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

Результати визначення харчових барвників з використанням [SiO₂-ПГМГХ]

Барвник (напій)	Об'єм дослідного зразка напою, см ³	Концентрація барвника в напої, мкг/см ³	
		Кольорометрія	СДВ
Азорубін («Pit Bull»)	5	9,5 ± 0,9	9,3 ± 0,2
	10	8,1 ± 0,8	9,0 ± 0,1
	20	7,2 ± 0,4	-
Жовтий «сонячний захід» («Mirinda»)	1	34 ± 2	45 ± 3
	2	39 ± 4	48 ± 1
	4	35 ± 10	-
Діамантовий синій («4move»)	5	4,0 ± 0,4	4,4 ± 0,5
	10	3,7 ± 0,3	4,2 ± 0,2
	15	4,9 ± 0,5	3,4 ± 0,2

Стандартні методи визначення харчових барвників в алкогольній продукції регулює ГОСТ 32073-2013 [99], який передбачає стадію концентрування барвників з оцтовокислих розчинів твердими сорбентами (оксид алюмінію, целюлоза), наступну десорбцію аміаком та метанолом та видалення аміаку випаровуванням, а саме:

- визначення масової частки барвника методом кількісної оптичної денситометрії (діапазон вимірюваних масових часток барвників від 0,0012% до 0,0250%);
- визначення методом спектрофотометрії при характеристичній довжині хвилі (діапазон вимірюваних масових часток барвників від 0,0004% до 0,0015%).

Обидва методи високочутливі та придатні для визначення низьких концентрацій харчових барвників в алкогольній та безалкогольній продукції. Проте їм притаманний ряд недоліків, а саме:

- вони потребують проведення оптичних вимірів з використанням відповідної апаратури;
- передбачають застосування великих кількостей сорбентів (20 г целюлози або 1-5 патронів для твердофазної екстракції, заповнені оксидом алюмінію) для концентрування барвників;
- необхідність стадії десорбції барвників, яку проводять амоніаком та метанолом з подальшим випаровуванням розчинів.
- використання великої кількості органічних розчинників, які впливають на організм людини.

Таким чином, застосування силікагелю, модифікованого ПГМГХ, може значно спостити процес концентрування синтетичних харчових барвників.

Висновки до Розділу 4.

Унаслідок проведених досліджень було показано, що силікагель з іммобілізованим ПГМГХ є ефективним сорбентом для концентрування синтетичних харчових барвників з водних розчинів:

- кількісне вилучення відбувається у слабкокислій області;
- час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 15 хв;
- сорбційна ємність, визначена з горизонтальних ділянок ізотерм адсорбції, за АЗР, ЖСЗ, ТАР, ІНД, ШК та ДС становить – 0,038, 0,036, 0,031, 0,045, 0,007 та 0,012 ммоль/г, відповідно;
- експериментальні дані найкраще описує кінетична модель псевдо-другого порядку та адсорбційна модель Ленгмюра.

Отримані дані дозволили створити методики сорбційно-фотометричного, кольорометричного та тест-визначення харчових барвників безпосередньо у фазі сорбенту. Методики апробовані на безалкогольних напоях: «PitBull», «Mirinda» та «4move Zero».

Основний зміст даного розділу опубліковано в роботі [100].

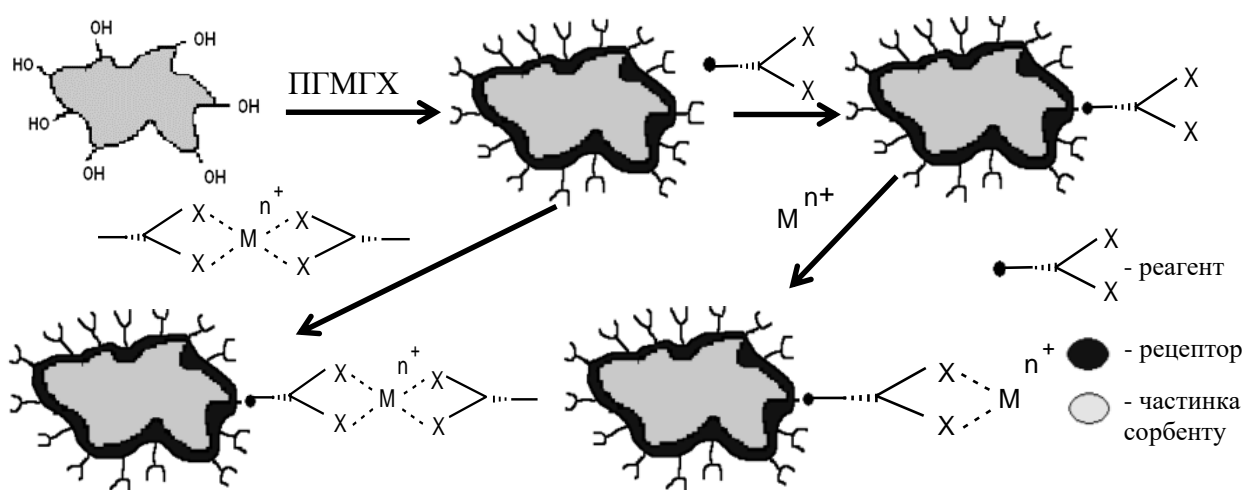
РОЗДІЛ 5

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСУЮТЬОРЮЮЧИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИЛКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО ПГМГХ

Наявність позитивних зарядів у молекулі ПГМГХ дозволяє закріплювати будь-які аніонні органічні реагенти на поверхні сорбенту. Досить часто використовують речовини з карбоксильними та сульфогрупами. Багато з таких реагентів здатні до координації іонів металів, що можна використати для створення трикомпонентних супрамолекулярних сорбентів типу [кремнезем-ПГМГХ-комплексоутворювач], які можна використати для вилучення та подальшого визначення іонів металів у розчинах.

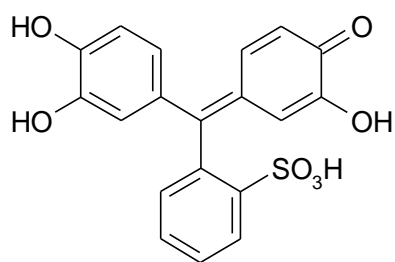
Для закріплення органічних реагентів та їх комплексів на поверхні можна використати кілька підходів, схему яких наведено нижче:

- 1) утворенням комплексу металу в розчині з наступною його фіксацією на поверхні сорбенту;
- 2) іммобілізацією реагенту з подальшою сорбцією іонів металів;
- 3) сорбцією металу та обробкою реагентом.



5.1. Утворення супрамолекулярних структур пірокатехінового фіолетового з молібденом(VI) на поверхні [SiO₂-ПГМГХ]

Пірокатехіновий фіолетовий (ПКФ) – барвник трифенілметанового ряду, застосовується в якості реагенту для фотометричного визначення іонів металів та комплексонометричного індикатору [101]. Комплекси з ПКФ, зазвичай, інтенсивно забарвлені, реакції утворення супроводжуються значним батохромним зсувом і нерідко високоселективні [102].



Пірокатехіновий фіолетовий

Фіксація молекули ПКФ, як і інших барвників, на поверхні силікагелю, модифікованого ПГМГХ, відбувається за рахунок електростатичної взаємодії між від'ємно зарядженими сульфогрупами барвника й аміногрупами ПГМГХ. Максимальний ступінь вилучення барвника спостерігається при рН \approx 4 (рис. 5.1). Згідно даних, наведених у табл.5.1, за цих умов барвник знаходиться в розчині переважно у вигляді однозарядного аніону.

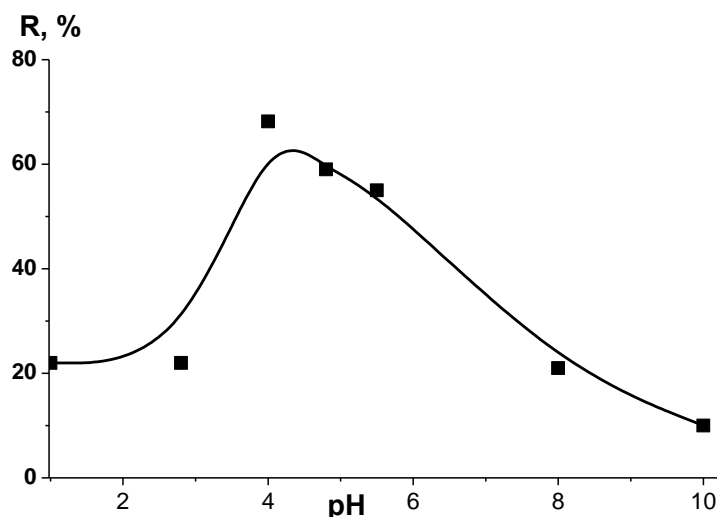


Рис. 5.1. Залежність ступеню вилучення ПКФ на [SiO₂-ПГМГХ] від рН розчину ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ см³, $C(\text{ПКФ}) = 0,04$ мг/см³, $\tau = 2$ год)

Таблиця 5.1

Характеристики різних форм ПКФ та комплексів ПКФ з Мо(VI) у водному розчині[103]

Форма	Область рН	λ_{\max} , нм
H_4L	< 3	550
H_3L^-	3 – 7	480
H_2L^{2-}	8 – 10	595
HL^{3-}	10 – 11	495
L^{4-}	12 – 14	–
ПКФ + Мо(VI)	2 – 5	540 - 580
ПКФ + Мо(VI) + КПАР	2 – 5	670 - 680

Дослідження кінетики адсорбції показали, що адсорбційна рівновага досягається за 2 години (рис.5.2). При цьому максимальний ступінь вилучення становить ~ 75 %. Як і у випадку з харчовими барвниками, початкова стадія характеризується високою швидкістю вилучення, з подальшим зниженням по мірі зменшення кількості вільних центрів адсорбції та досягненням насичення.

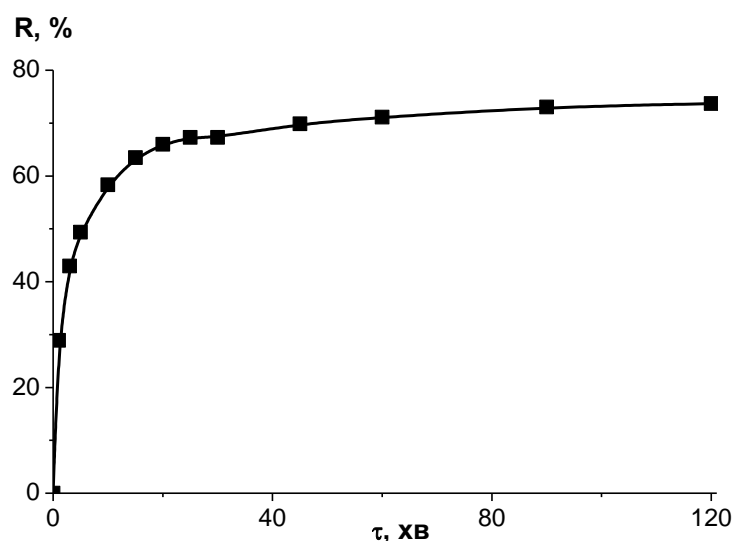


Рис. 5.2. Залежність ступеню вилучення ПКФ на $[SiO_2\text{-ПГМГХ}]$ від часу контакту ($m_c = 0,1$ г, $C(\text{ПКФ}) = 0,06$ мг/см³, $V = 25$ см³, рН = 4).

Для опису експериментальних даних було використано кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків. З рису. 5.3 видно, що отримані дані краще лінеаризуються в координатах рівняння псевдодругого порядку, а коефіцієнт кореляції становить 0,999.

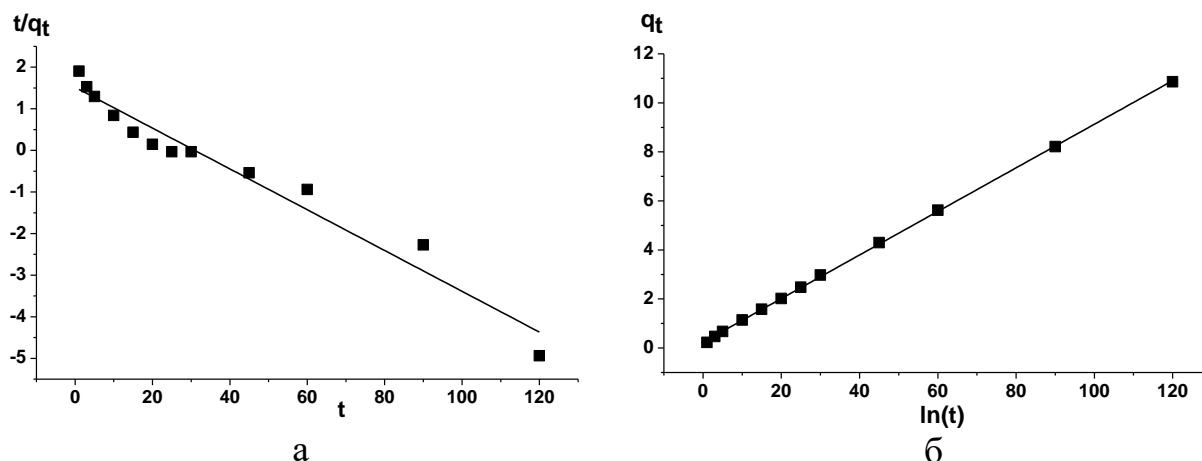


Рис. 5.3. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції ПКФ на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ у координатах кінетичних моделей псевдопершого (а) та псевдодругого (б) порядку.

Сорбційна ємність силікагелю, імпрегнованого ПГМГХ відносно ПКФ, встановлена з горизонтальної ділянки ізотерми адсорбції (рис.5.4) і становить 0,055 ммоль/г або 21,6 мг/г.

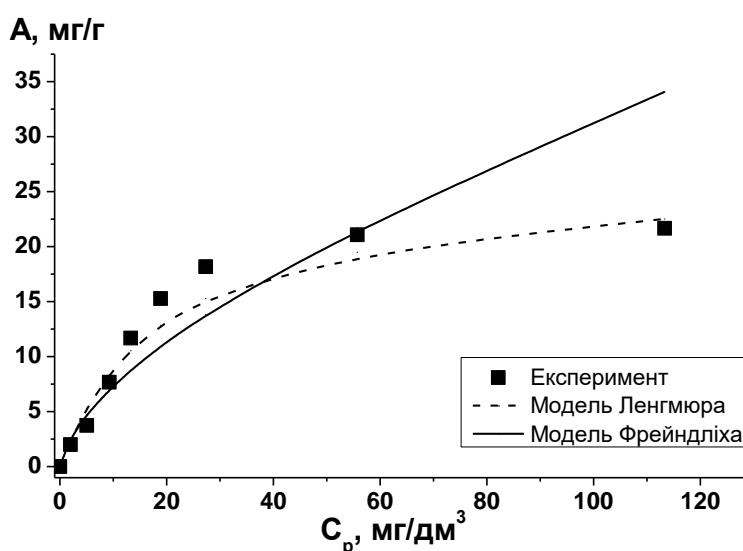


Рис. 5.4. Експериментальні та теоретичні, розраховані за моделей Ленгмюра і Фрейндліха, ізотерми адсорбції ПКФ на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ см³, рН = 4, $\tau = 2$ год).

Моделювання ізотерм сорбції проводили з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха. Для визначення параметрів застосовували екстраполяцію даних в координатах їх лінійних виразів (рис. 5.5). Отримані значення коефіцієнтів кореляції та сорбційної ємності (табл. 5.2) свідчать про підпорядкування експериментальних даних моделі Ленгмюра і утворенню на поверхні моношару барвника.

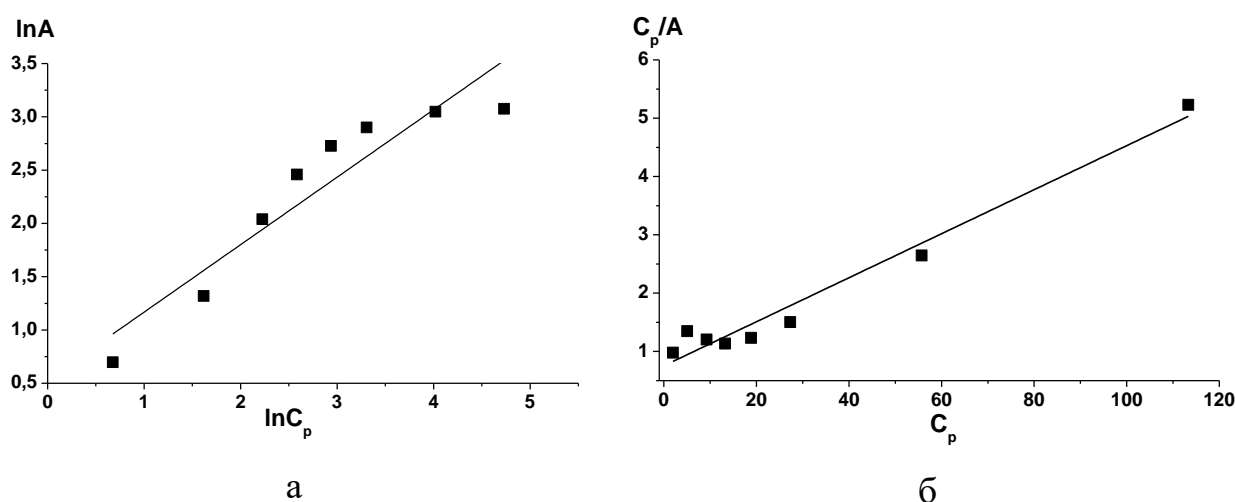


Рис. 5.5. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції ПКФ на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ у координатах ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б).

Таблиця 5.2

Константи рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха сорбції пірокатехінового фіолетового на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
A_∞ , мг/Г	K_L , $\text{дм}^3/\text{мг}$	R^2	n	K_F , мг/Г	R^2
26,5	0,05	0,965	1,58	1,7	0,866

У спектрах дифузного відбиття адсорбату $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ПКФ}]$ присутня широка смуга з максимумом в області 500 – 550 нм (рис.5.6), що відповідає, згідно даних літератури, положенню смуги реагента, проте є значно ширшою, порівняно зі смугами в електронних спектрах у розчині, ймовірно через утворення асоціатів ПГМГХ з барвником. Відомо, що присутність КПАР у розчині приводить до ослаблення зв'язку О–Н і заміщення гідрогену

гідроксильної групи на катіон ПАР [101]. Асоціація по цій групі сприяє додатковій делокалізації π -електронів ПКФ та значному багатохромному зсуву смуги поглинання.

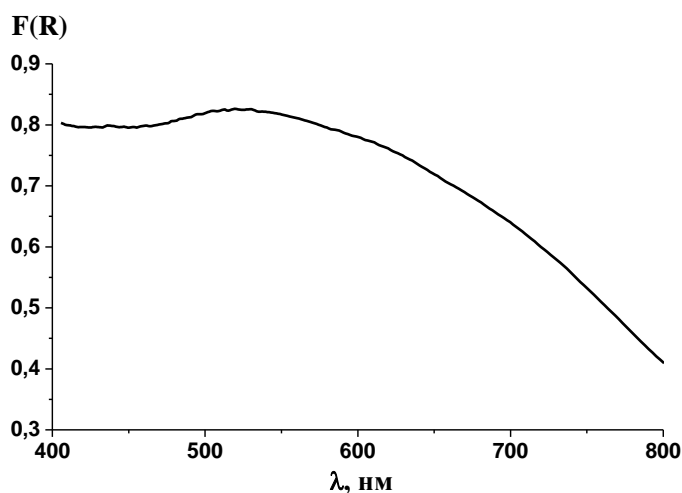
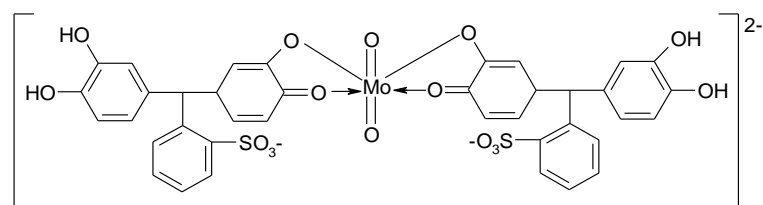


Рис. 5.6. Спектр дифузного відбиття адсорбату пірокатехінового фіолетового на [SiO₂-ПГМГХ]

Пірокатехіновий фіолетовий утворює інтенсивно забарвлені комплекси з більшістю перехідних металів, при цьому комплексоутворення супроводжується значним зсувом смуг поглинання, що робить реагент зручним для використання в тестових та оптичних методах аналізу. Додавання третього компонента в систему «метал-ПКФ», зазвичай, супроводжується додатковим багатохромним зсувом в спектрах, що пов'язано з утворенням різнолігандних комплексів або іонних асоціатів. Для проведення вимірювань необхідно екстрагувати утворені асоціати органічними розчинниками або сорбентами. В цьому випадку ПГМГХ, іммобілізований на поверхні силікагелю, може виступати одночасно в якості ПАР та сорбенту.

У літературі зустрічаються різні варіанти будови комплексу ПКФ з Мо(VI) в розчині. Так, автори [103] вказують, що утворюється комплекс ПКФ з Мо(VI) складу 1:1, а в роботі [104] вказано, що утворюється комплекс складу 2:1:



Оскільки молибден може існувати у розчині у вигляді аніону, він здатен взаємодіяти з гуанідиновими групами сорбенту. Дослідження адсорбції Mo(VI) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ показали, що кількісне вилучення металу відбувається в широкому інтервалі рН 2 – 6 (рис. 5.7). Цікаво, що на силікагелі з прищепленими амінопропільними групами кількісна сорбція металу спостерігається при рН = 2, в кислому середовищі аміногрупи протоновані, а молибден може існувати у вигляді HMoO_4^- . У випадку $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ фіксація молибдену відбувається за рахунок міжіонної взаємодії гуанідинових фрагментів з молибдат-аніонами (при рН > 5 молибден існує у вигляді MoO_4^{2-}).

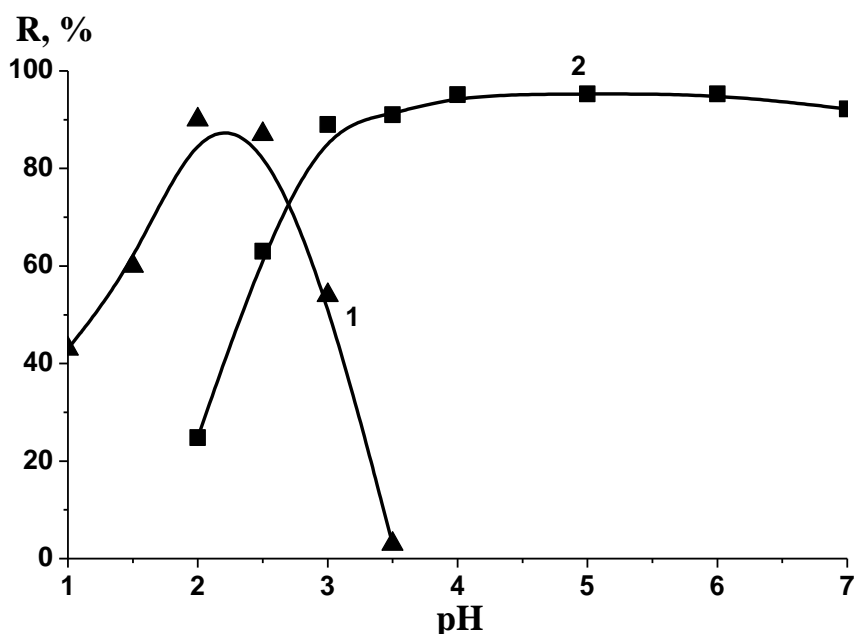


Рис. 5.7. Залежність ступеню сорбції Mo(VI) від рН на $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ (1) та $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ (2) ($C = 5 \text{ мкг/см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,2 \text{ г}$, $V_{\text{р-нів}} = 25 \text{ см}^3$).

У випадку сорбенту $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ПКФ}]$ (рис. 5.8) максимальний ступінь вилучення молибдену спостерігається в інтервалі рН 4 – 5, що співпадає з оптимальними умовами утворення комплексів у розчині.

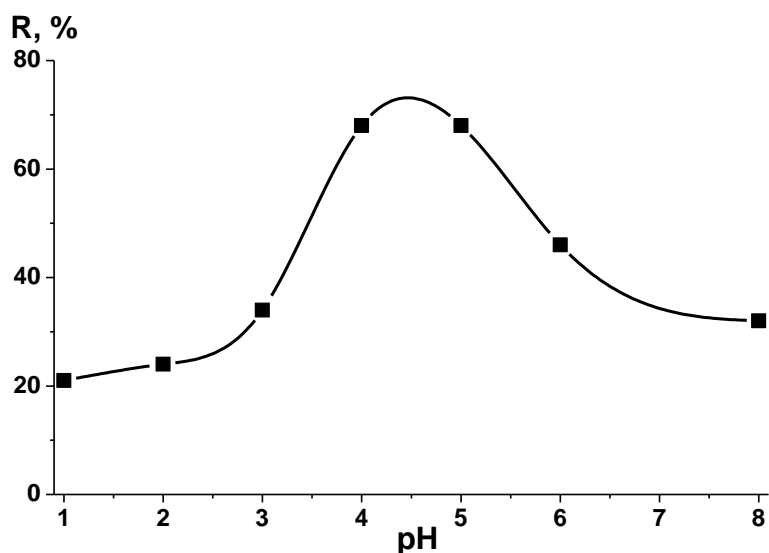


Рис. 5.8. Залежність ступеню сорбції Mo(VI) від рН на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] ($C = 16$ мкг/см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г, $V_{\text{р-нів}} = 25$ см³)

На рис. 5.9 представлена залежність адсорбції молібдену на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] від часу контакту фаз. Як видно з отриманих результатів, адсорбційна рівновага досягається за 2 години.

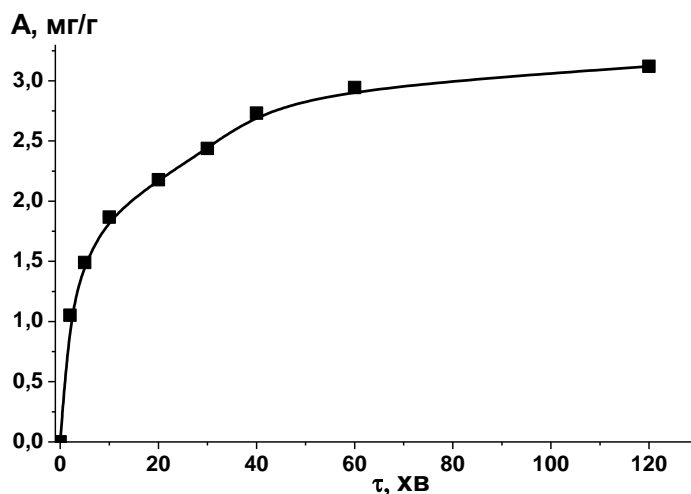


Рис. 5.9. Залежність адсорбції Mo(VI) на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] від часу контакту фаз ($C_M = 16$ мкг/см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г, $V_{\text{р-нів}} = 25$ см³, рН = 5).

Для опису експериментальних даних використано кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків (рис. 5.10). Отримані значення коефіцієнтів кореляції свідчать, що вони краще лінеаризуються в координатах моделі псевдодругого порядку ($R^2 = 0,991$).

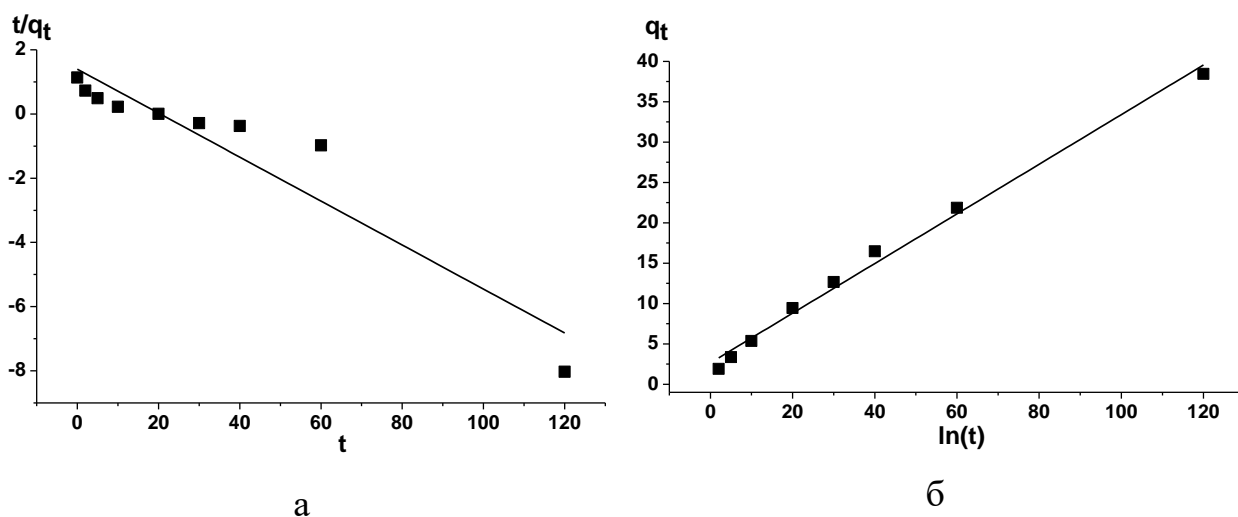


Рис. 5.10. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції Mo(VI) на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] у координатах кінетичних моделей псевдопершого (а) і псевдодругого (б) порядків.

Експериментальні ізотерми адсорбції молібдену на силікагелі, з іммобілізованим ПГМГХ, та на супрамолекулярному сорбенті [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] були отримані в оптимальних умовах сорбції (рис.5.11). З одержаних результатів видно, що при низьких концентраціях Mo(VI) відбувається його кількісне вилучення з розчинів в обох випадках. Проте, сорбційна ємність, встановлена з горизонтальних ділянок ізотерм адсорбції, для супрамолекулярного сорбенту становить близько 0,056 ммоль/г, що більш ніж вдвічі перевищує ємність необробленого сорбенту [SiO₂-ПГМГХ].

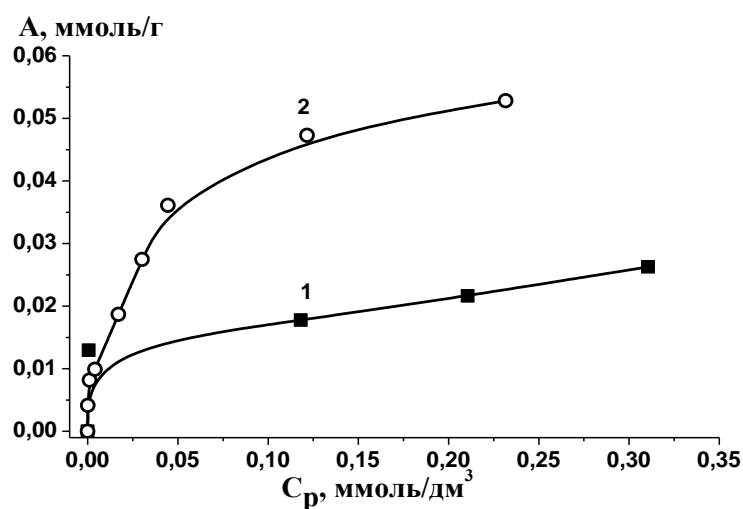


Рис. 5.11. Ізотерми сорбції молібдену на [SiO₂-ПГМГХ] (1) та [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] (2).

Кількість адсорбованого Mo(VI) відноситься до кількості ПКФ як 1:1. Це дозволяє припустити, що на поверхні утворюються комплекси металу з лігандом у співвідношенні 1:1, а переважна більшість гуанідинових груп екранована молекулами барвника та практично не приймає участі в сорбції.

Для моделювання рівноважних процесів сорбції було використано адсорбційні моделі Ленгмюра та Фрейндліха в координатах їх лінійних рівнянь (рис. 5.14). Отримані коефіцієнти кореляції (табл.5.3) свідчать, що обидві моделі добре описують експериментальні дані. Крім того, розраховане значення сорбційної ємності, співпадає з практичним. Лінеаризація ізотерми в координатах рівняння Фрейндліха вказує на утворення на поверхні полімолібдатів, що справедливо при високих концентраціях металу в розчині.

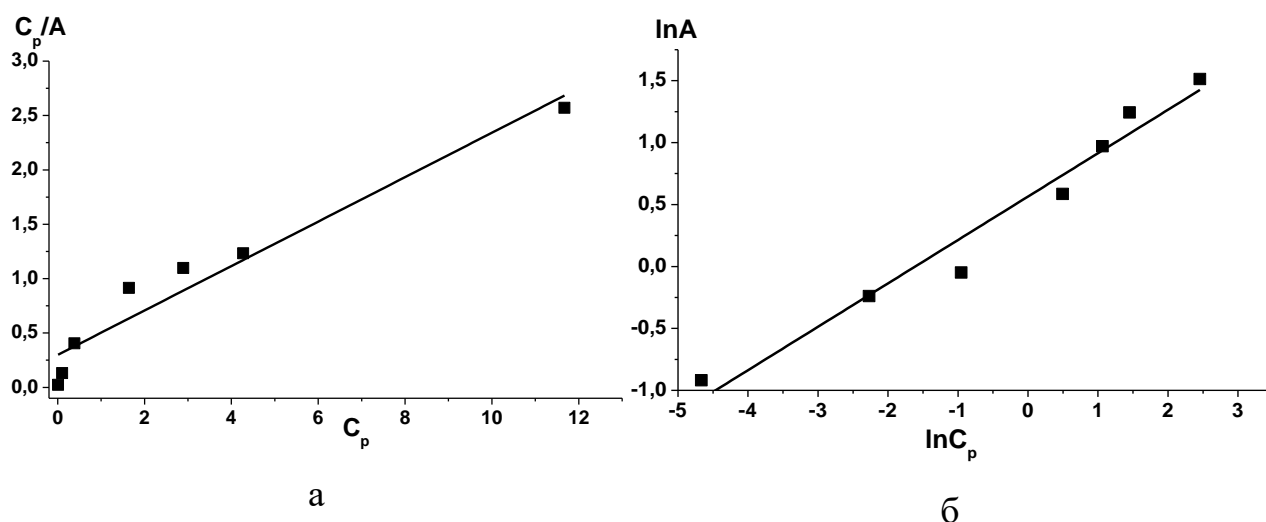


Рис. 5.12. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції Mo(VI) на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] у координатах ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б).

Таблиця 5.3

Константи рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для сорбції Mo(VI) на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ]

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
A _∞ , мг/г	K _L , дм ³ /мг	R ²	n	K _F , мг/г	R ²
4,9	0,7	0,934	2,85	1,7	0,958

Співставлення експериментальної ізотерми сорбції та розрахованих за допомогою теоретичних моделей (рис.5.13) вказує, що при низьких значеннях рівноважних концентрацій найкраще описує експериментальні результати модель Фрейндліха. При високих концентраціях найближчі значення отримані з використанням рівняння Ленгмюра, хоча коефіцієнт кореляції дещо нижчий.

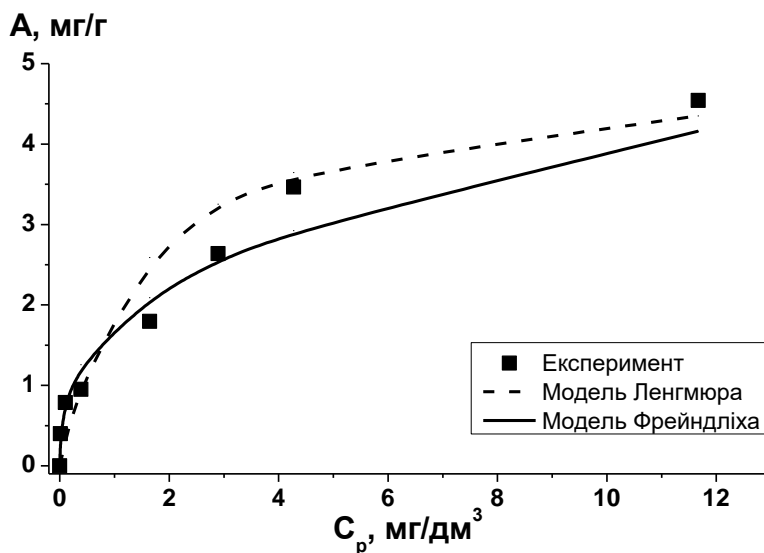


Рис. 5.13. Експериментальна ізотерма адсорбції молібдену(VI) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ПКФ}]$ та теоретичні, розраховані за моделей Ленгмюра та Фрейндліха.

У СДВ адсорбату молібдену на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ПКФ}]$ максимум розташований при 650 – 670 нм (рис.5.14). Батохромний зсув смуги також пов'язаний з утворенням закріпленого на поверхні комплексу за рахунок додаткових іонно-асоціативних зв'язків між функціональними групами ПКФ і протонуваними аміногрупами сорбенту [102].

Слід відмітити, що при обробці Mo(VI) , сорбованого на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ розчином ПКФ, на поверхні утворюється комплекс з такими ж спектральними характеристиками, як і в попередньому випадку. Під час сорбції комплексу « Mo(VI)-ПКФ » на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ формується комплекс з $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм (рис.5.14). Таке значення максимуму поглинання, згідно даних літератури, є ще одним підтвердженням формування на поверхні комплексів, в якому співвідношення $\text{Mo(VI)}:\text{ПКФ}$ становить 1:1.

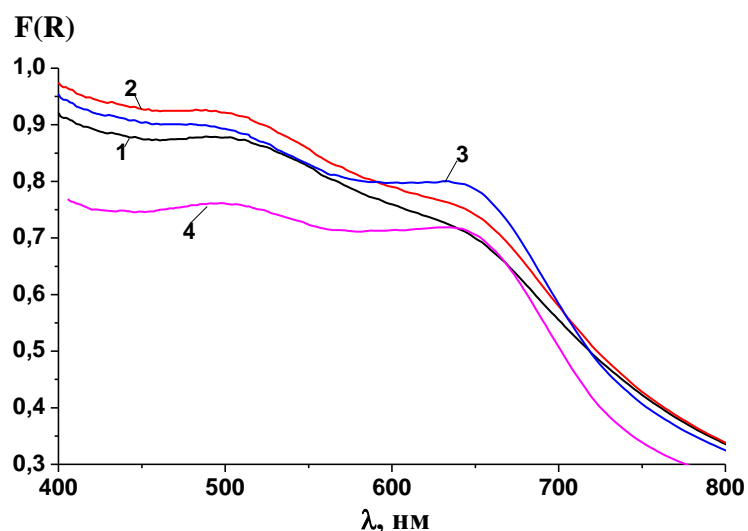


Рис. 5.14. Спектри дифузного відбиття адсорбату Mo(VI) на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ]: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3 мкг/см³ та 4 – комплексу Mo(IV) з ПКФ на [SiO₂-ПГМГХ] (1 мкг/см³).

Утворення забарвлених у синій колір комплексів на поверхні можна використовувати для сорбційно-фотометричного визначення Mo(VI). Градувальний графік лінійний в межах 1 – 10 мкг/0,2 г сорбенту. Визначенню Mo(VI) цим методом не заважають 10-ти кратні надлишки Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) в розчині. Іони Cu(II) і Al(III) забарвлюють поверхню сорбенту і тим самим негативно впливають на точність визначення. Методом кольориметрії з використанням сканеру та комп'ютерних програм обробки зображень можна визначати від 1 мкг Mo(VI)/0,2 г сорбенту. Градувальна залежність описується спадаючою експонентою і побудована в координатах одного з параметрів кольору $R:C_{Mo(VI)}$.

5.2. Утворення супрамолекулярних структур ЕДТА з перехідними металами на поверхні [SiO₂-ПГМГХ]

На поверхні кремнезему, модифікованого полігуанідином, можливе закріплення не лише сульфореагентів, але й лігандів з іншими аніонними групами, наприклад, карбоксильними. У зв'язку з цим представляє інтерес вивчення взаємодії силікагелю з фіксованим на поверхні

полігексаметиленгуанідин хлоридом з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА чи трилон Б), який є загальним неспецифічним груповим реагентом, що утворює стійкі координаційні сполуки більш ніж з 20 іонами металів та широко використовується у комплексонометричному титруванні [90]. ЕДТА утворює з більшістю металів комплекси складу 1:1, де виступає в якості шестидентатного ліганда [105].

Як видно з рисунка 5.15, сорбція ЕДТА суттєво залежить від рівня кислотності, тож максимальне вилучення ЕДТА з розчину спостерігається в області рН 2,7 – 3. При наступному збільшенні кислотності відбувається різке зменшення сорбції ЕДТА та візуально спостерігається випадіння осаду, що пов'язане зі зменшенням розчинності етилендіамінтетраацетату натрію та утворенням у розчині при рН 1,6 – 1,8 його незарядженої форми – етилендіамінтетраоцтової кислоти [90].

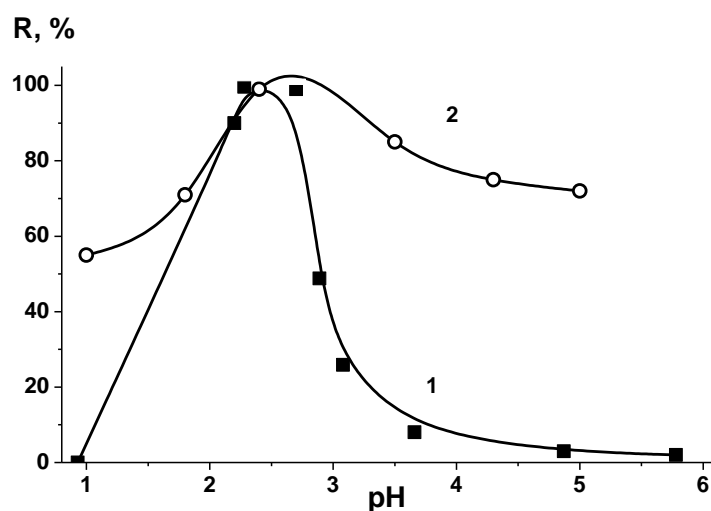


Рис. 5.15. Залежність ступеню вилучення ЕДТА від рН розчину на силікагелі, модифікованому ПГМГХ (1) та амінопропільними групами (2) (рН = 3, m = 0,2 г, τ = 60 хв).

Згідно з діаграмою розподілу іонних форм ЕДТА (рис. 5.16), за цих умов реагент знаходиться у вигляді однодвозарядного аніона. Варто зазначити, що сорбція ЕДТА на силікагелі з прищепленими амінопропільними групами проходить у значно ширшому інтервалі рН (рис.5.15), хоча кількісне вилучення

також спостерігається в інтервалі рН 2,5 – 3. В обох випадках фіксація реагента проходить за рахунок міжйонних взаємодій.

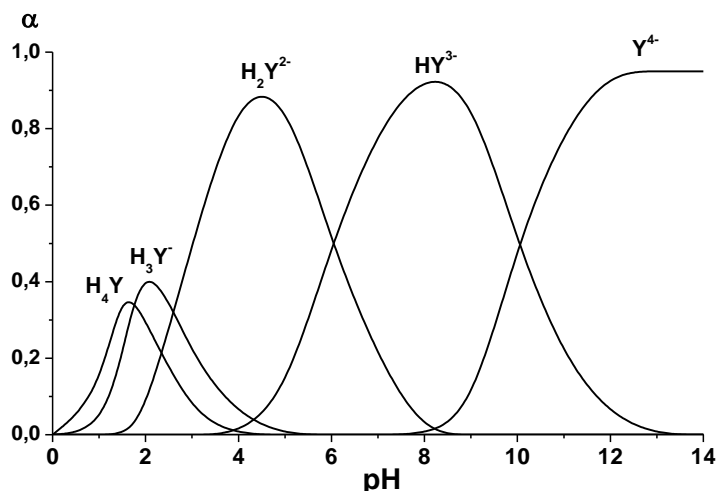


Рис. 5.16. Діаграма розподілу іонних форм ЕДТА в розчині.

Ізотерми сорбції етилендіамінтетраацетату натрію на $[SiO_2-ПГМГХ]$ та $[SiO_2-NH_2]$, отримані в оптимальних умовах, наведені на рис.5.17. Максимальна сорбційна ємність за ЕДТА на $[SiO_2-ПГМГХ]$, встановлена з горизонтальної ділянки ізотерми сорбції, становить 0,052 ммоль/г, що відповідає кількості гуанідинових груп на поверхні сорбенту. У випадку амінопропільного сорбенту сорбційна ємність вища і становить 0,25 ммоль/г, однак це значно менше кількості аміногруп на поверхні (0,8 ммоль/г), що, ймовірно, обумовлено екрануванням частини аміногруп.

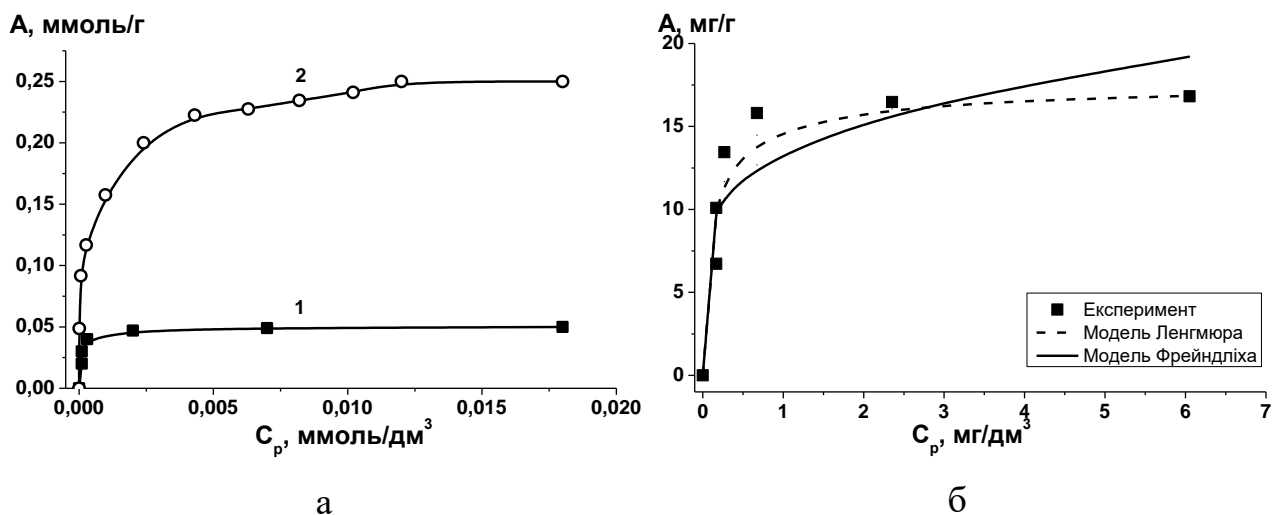


Рис. 5.17. Експериментальні ізотерми сорбції (а) ЕДТА на поверхні: 1 – [SiO₂-ПГМГХ], 2 – [SiO₂-NH₂], та теоретичні (б), розраховані за допомогою моделей Ленгмюра та Фрейндліха ($V = 25 \text{ см}^3$, $m = 0,5 \text{ г}$, $\tau = 30 \text{ хв}$, $\text{pH} = 3$).

Для моделювання рівноважних процесів сорбції ЕДТА на [SiO₂-ПГМГХ] були використані адсорбційні моделі Ленгмюра та Фрейндліха в координатах їх лінійних рівнянь (рис. 5.18). Згідно отриманих значень коефіцієнтів кореляції, експериментальні дані лінеарезуються у координатах рівняння Ленгмюра ($R^2 = 0,99$), а розраховане значення сорбційної ємності ЕДТА співпадає з практичним.

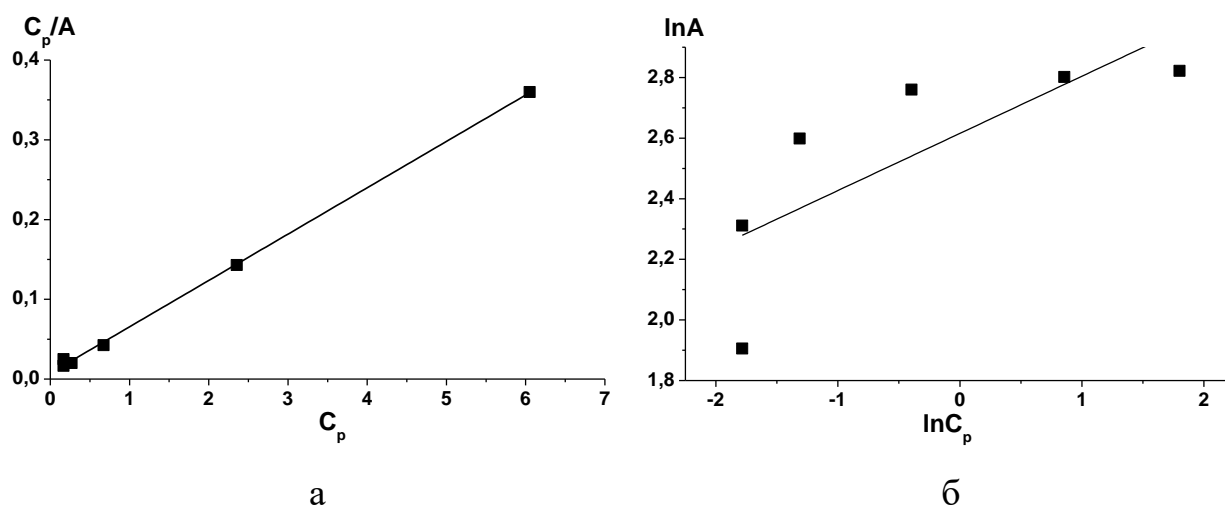


Рис. 5.18. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції ЕДТА на [SiO₂-ПГМГХ] у координатах ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б).

Таблиця 5.4

Константи рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для сорбції ЕДТА на [SiO₂-ПГМГХ]

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
A _∞ , мг/г	K _L , дм ³ /мг	R ²	n	K _F , мг/г	R ²
17,2	7,87	0,999	5,3	13,68	0,503

На основі проведених досліджень запропонована наступна методика синтезу [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА]. У круглодонну колбу об'ємом 2 дм³ до попередньо синтезованого [SiO₂-ПГМГХ] масою 40 г додавали 200 см³ 0,01 М ЕДТА, створювали рН 2,7 – 3 та контактували протягом 30 – 40 хв. Одержаний сорбент переносили на фільтр воронки Бюхнера, промивали кількома порціями дистильованї води та сушили при 80°С. Концентрація функціональних груп дорівнює 0,04 – 0,045 ммоль/г.

Дослідження десорбції ЕДТА з поверхні [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА] показали, що його кількісне елюювання з поверхні проходить у середовищі 0,1 М розчинів НСІ або ННО₃. Це дозволяє легко десорбувати комплекси металів з поверхні та проводити їх наступне визначення в елюаті.

Сорбційні характеристики [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА] відносно іонів міді(II), нікелю(II), цинку(II), кобальту(II), кадмію(II) та свинцю(II) були вивчені в статичному та динамічному режимах. Сорбцію заліза(III) не вивчали, оскільки утворення комплексів заліза з ЕДТА в розчинах відбувається в інтервалі значень рН 0,5 – 0,9 [90], при якому етилендіамінтетраацетат десорбується з поверхні сорбенту.

Оптимальними умовами вилучення досліджуваних металів з розчинів є рН 3 – 6 (рис. 5.19). При цьому ступінь сорбції міді(II), нікелю(II), свинцю(II) і цинку(II) складає ~ 99 %, а кобальту(II) і кадмію(II) ~ 95 %.

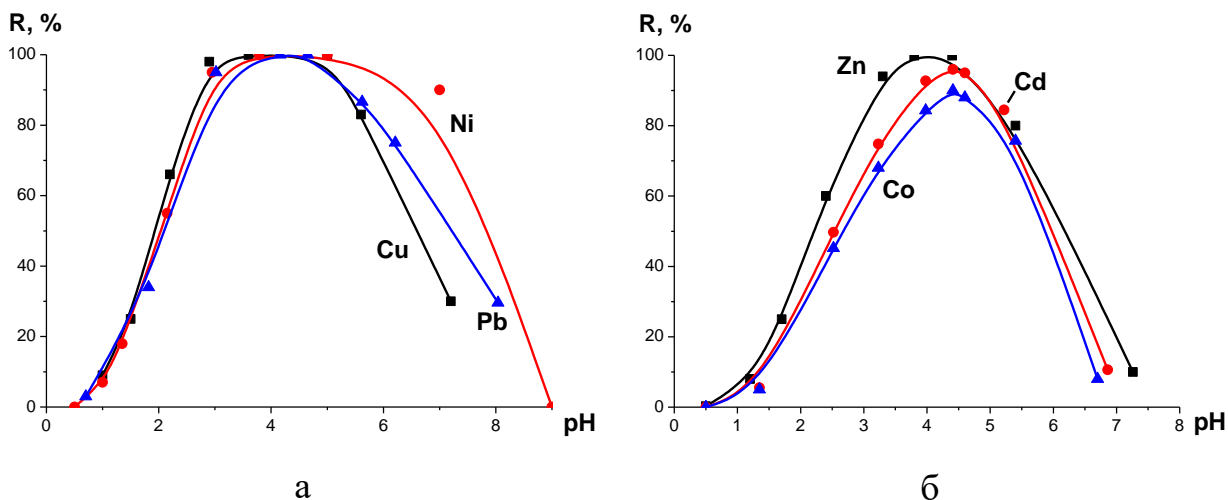


Рис. 5.19. Залежність сорбції іонів металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ЕДТА}]$ від рН ($V = 25 \text{ см}^3$, $m = 0,5 \text{ г}$, $C_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $\tau = 30 \text{ хв}$).

Діапазон рН максимального вилучення іонів металів співпадає з умовами утворення їх комплексів з ЕДТА у водних розчинах [90]. Зниження ступеню вилучення іонів металів узгоджується зі значеннями констант стійкості комплексів цих металів у розчині і при $\text{pH} < 2$ пов'язане також з руйнуванням супрамолекулярних фрагментів внаслідок десорбції етилендіамінтетраацетату з поверхні сорбенту. При значеннях $\text{pH} > 7$ спостерігається зменшення ступеню вилучення катіонів металів, що зумовлене утворенням в розчині різноманітних форм гідроксокомплексів металів і відсутністю їх взаємодії з функціональними групами сорбенту.

Дослідження кінетики сорбції металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ЕДТА}]$ показує, що сорбційна рівновага встановлюється досить швидко та не перевищує 5 хв для всіх досліджуваних катіонів.

На рис. 5.20 наведені ізотерми сорбції Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) , Zn(II) , Cd(II) і Co(II) на силікагелі, з іммобілізованим ЕДТА. Максимальна сорбційна ємність, встановлена з горизонтальних ділянок ізотерм, для усіх металів становить близько $0,04 \text{ ммоль/г}$ сорбенту. Співвідношення концентрації ЕДТА, закріпленого на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$, до концентрації досліджуваних металів дозволяє зробити висновок про утворення на поверхні ідентичне складу

комплексів металів з етилендіамінтетраацетатом натрію, що утворюються у водних розчинах, а саме 1:1 [90].

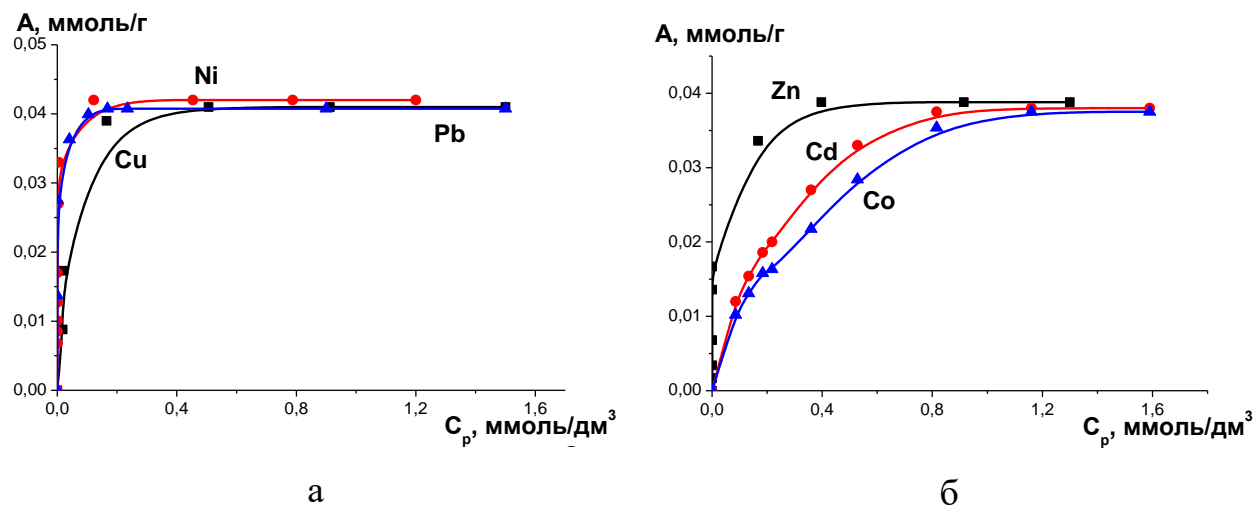


Рис. 5.20. Ізотерми сорбції катіонів металів на поверхні [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА] ($V = 25 \text{ см}^3$, $m = 0,5 \text{ г}$, $\tau = 10 \text{ хв}$, $\text{pH} = 4$, $C_{\text{ЕДТА}} = 0,045 \text{ ммоль/г}$).

Для визначення параметрів теоретичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха застосовували екстраполяцію даних у координатах їх лінійних рівнянь (рис. 5.21). Як видно з табл. 5.5, в усіх випадках експериментальні дані підпорядковуються рівнянню Ленгмюра ($R^2 \geq 0,98$), а розраховані значення максимальної сорбційної ємності близькі до встановлених експериментально.

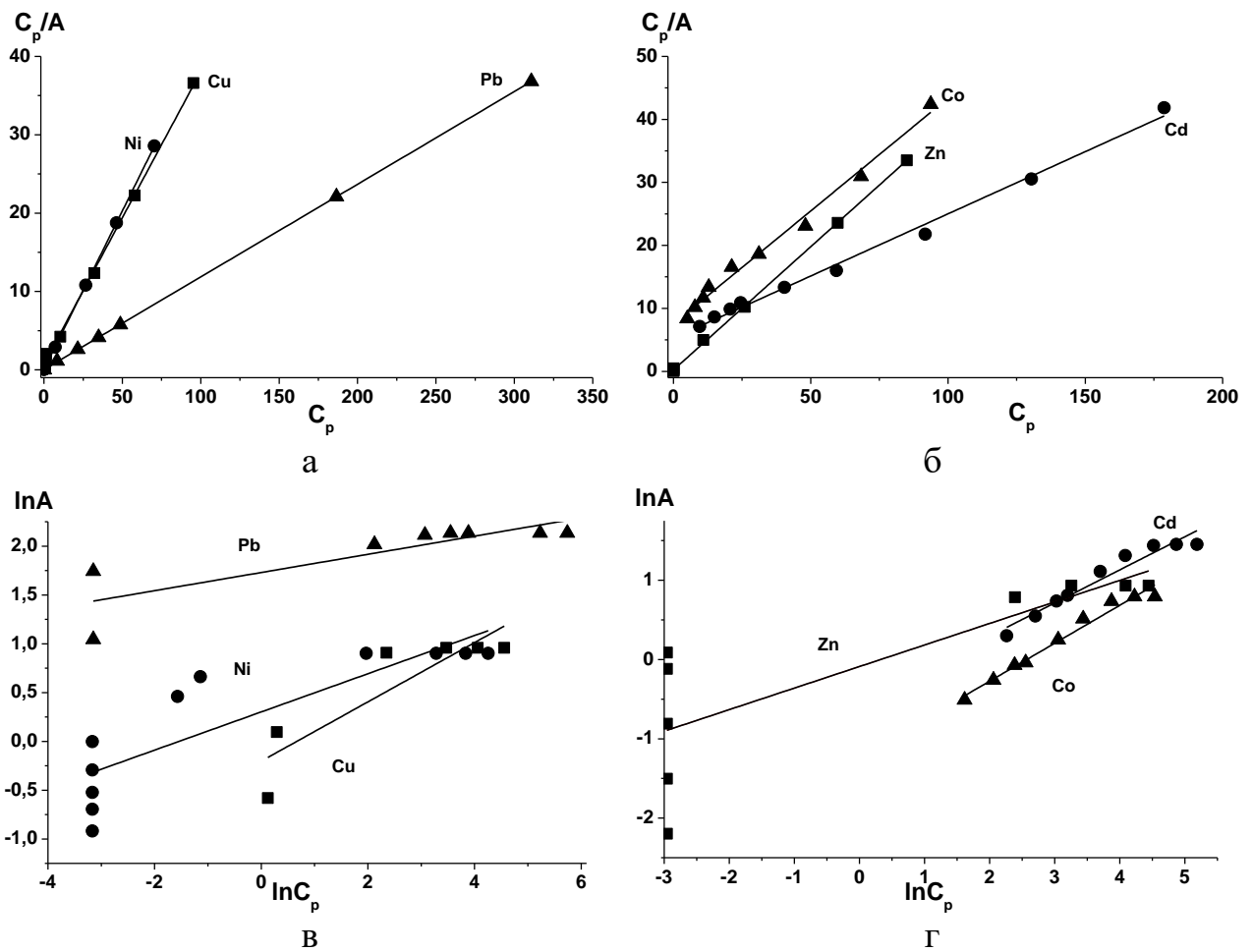


Рис. 5.21. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції іонів металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ЕДТА}]$ у координатах ізотерм Ленгмюра (а, б) та Фрейндліха (в, г)

Таблиця 5.5

Константи рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха сорбції металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-ЕДТА}]$

Метал	Ізотерми Ленгмюра			Ізотерми Фрейндліха		
	R^2	$K_L, \text{дм}^3/\text{мг}$	$A_\infty, \text{мг/г}$	R^2	$K_F, \text{мг/г}$	n
Cu(II)	0,998	0,47	2,7	0,739	0,82	3,2
Ni(II)	0,999	9,21	2,5	0,712	1,36	5,1
Pb(II)	0,999	3,49	8,4	0,663	5,64	10,7
Zn(II)	0,999	1,75	2,5	0,605	0,91	3,7
Cd(II)	0,993	0,04	5,1	0,935	0,58	2,4
Co(II)	0,988	0,05	2,8	0,971	0,29	2,1

Відомо [90], що ЕДТА утворює стійкі комплекси з катіонами кальцію та магнію, які містяться в природних водах у концентраціях, які на декілька порядків перевищують кількості досліджуваних металів. Комплексонати цих металів утворюються у водних розчинах у широкому діапазоні рН 4 – 12.

У зв'язку з цим була досліджена сорбція перехідних металів у присутності різних концентрацій кальцію та магнію в статичних і динамічних умовах. Встановлено, що статичний метод концентрування мікроелементів малоефективний при наявності у водних розчинах навіть незначних концентрацій лужноземельних металів. У динамічних умовах сорбції (рН = 3 – 4, $v = 0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$, $m_{\text{сорб.}} = 2 \text{ г}$) вилученню міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) не заважають катіони кальцію та магнію, якщо їх сумарні концентрації не перевищують $0,25 \text{ г/дм}^3$. При більшому вмісті лужноземельних металів у розчині їх вплив можна нівелювати збільшенням наважки сорбенту.

Всі катіони 3d-елементів у двовалентному стані утворюють з ЕДТА при рН < 3 протоновані комплекси [90], стійкості яких, порівняно з непротонованими формами, зменшуються несуттєво. Цілком ймовірно, що руйнування хелатної структури комплексу при десорбції металів розчинами кислот не відбувається і в розчин переходять комплексонати Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Co(II).

Як було зазначено, полігексаметиленгуанідин на поверхні силікагелю закріплений міцно та його десорбція навіть розчинами концентрованих кислот здійснюється лише на 5 – 10 %. Це робить можливим відновлення супрамолекулярного шару сорбенту після десорбції катіонів перехідних металів шляхом повторної сорбції ЕДТА на [SiO₂-ПГМГХ].

Проведені дослідження покладені в основу розробки сорбційно-атомно-емісійних методик визначення кольорових і важких металів у питних та природних водах.

При визначенні міді(II), нікелю(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) методом «уведено-знайдено» готували модельні розчини. Для цього до

25 см³ води з рН \approx 3,5 (створювали 0,1 М розчином HNO₃) уводили різні концентрації перехідних металів, 64 і 48 мкг/см³ Ca(II) та Mg(II), відповідно (середній вміст у питних водах). Розчин пропускали через колонку з 1 г сорбенту з середньою швидкістю 0,5 см³/хв, десорбували 10 см³ 1 М HNO₃ та визначали вміст металів в елюаті атомно-абсорбційним методом (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Результати визначення перехідних металів у модельних розчинах сорбційно-атомно-абсорбційним методом (n = 4, P = 0,95)

Метал	Введено, мкг	Знайдено, мкг ($\bar{x} \pm \Delta x$ (Sr))
Cu(II)	12,2	12,3±0,6
	24,4	24,9±1,2
	36,6	36,6±1,8
	48,8	48,6±1,9
Cd(II)	0,12	0,12 ± 0,01
	0,23	0,23 ± 0,01
	0,33	0,33 ± 0,01
	0,47	0,45 ± 0,01
Co(II)	3,5	3,5 ± 0,1
	7,5	6,8 ± 0,4
	10,6	10,1 ± 0,4
	14,2	14,2 ± 0,2
Ni(II)	3,8	3,8 ± 0,1
	7,5	7,4 ± 0,2
	11,3	11,2 ± 0,3
	14,8	14,8 ± 0,7
Pb(II)	3,4	3,6 ± 0,07
	6,8	6,1 ± 0,2
	10,2	9,6 ± 0,2
	13,6	13,4 ± 0,5

При визначенні перехідних металів у криничній та водопровідній воді, 100 см³ води з рН 3,5 пропускали через колонку з 2 г сорбенту з середньою швидкістю 0,5 см³/хв, десорбували 10 см³ 1 М HNO₃ та визначали вміст металів у елюаті атомно-емісійним методом. Результати апробації методики на

модельних розчинах міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) свідчать про задовільну відтворюваність.

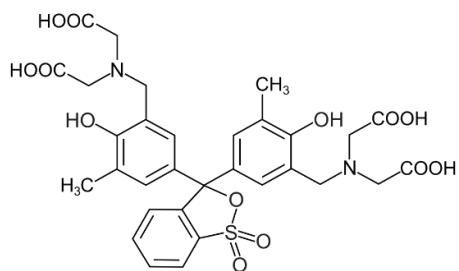
Вивчали можливість багатостадійної сорбцій-десорбції перехідних металів [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА]. Для цього через колонку, заповнену 2,0 г сорбенту, пропускали модельний розчин досліджуваних металів, десорбували комплекси з поверхні [SiO₂-ПГМГХ] 10 см³ 1 М нітратною кислотою та промивали сорбент дистильованою водою до нейтральної реакції. Потім відновлювали шар ЕДТА, для цього пропускали 25 см³ 0,02 М розчину ЕДТА з рН ≈ 3 зі швидкістю 0,5 см³/хв та відмивали одержаний [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА] дистильованою водою від надлишку етилендіамінтетраацетату натрію. Крізь готовий сорбент знову пропускали модельний розчин перехідних металів і процедуру повторювали 8 разів. Ступінь вилучення Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Co(II) із модельних розчинів у всіх випадках становить ~ 99 %, десорбція також проходить кількісно.

Таким чином, розроблений супрамолекулярний сорбент на основі силікагелю, імпрегнованого полігексаметиленгуанідином з функціональними групами етилендіамінтетраоцтової кислоти, не поступається за своїми характеристиками хімічно модифікованим силікагелям, однак його значною перевагою є простота синтезу, невисока вартість витратних матеріалів та відсутність токсичних компонентів.

5.3. Утворення супрамолекулярних структур ксиленолового оранжевого з ванадієм(V) на поверхні [SiO₂-ПГМГХ]

Ксиленоловий оранжевий (КО) є 6-основною кислотою, для різних протолітичних форм якої розрахована діаграма розподілу в залежності від рН (рис. 5.22). Логарифми ступінчастих констант дисоціації аніонів барвника КО⁶⁻ дорівнюють: lg K₁ = 12,61; lg K₂ = 9,68; lg K₃ = 7,34; lg K₄ = 3,56; lg K₅ = 2,16; lg K₆ = 2,06 [106]. Барвник широко використовується для фотометричного

визначення металів, у тому числі ванадію [107,108]. Для підвищення чутливості методик часто використовують КО, іммобілізований в твердій фазі [109–111].



Ксиленоловий
оранжевий

Дослідження сорбції КО на силікагелі з іммобілізованим ПГМГХ показало, що барвник кількісно вилучається у широкій області рН 3 – 7 (рис.5.22), тобто за умов, коли він перебуває в аніонній формі. Сорбція КО зменшується у кислій області, де він перебуває у незарядженій H_6KO -формі. Очевидно, взаємодія КО з поверхнею $[SiO_2\text{-ПГМГХ}]$ здійснюється за електростатичним механізмом шляхом взаємодії гуанідинових груп поверхні сорбенту з сульфо- та карбоксильними групами барвника. Це підтверджує той факт, що вилучення КО з розчину зменшується при значеннях рН, більших 8, коли кількість протонованих гуанідинових груп зменшується. Також встановлено, що при вилученні з розчинів КО досліджуваним сорбентом час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 5 хвилин.

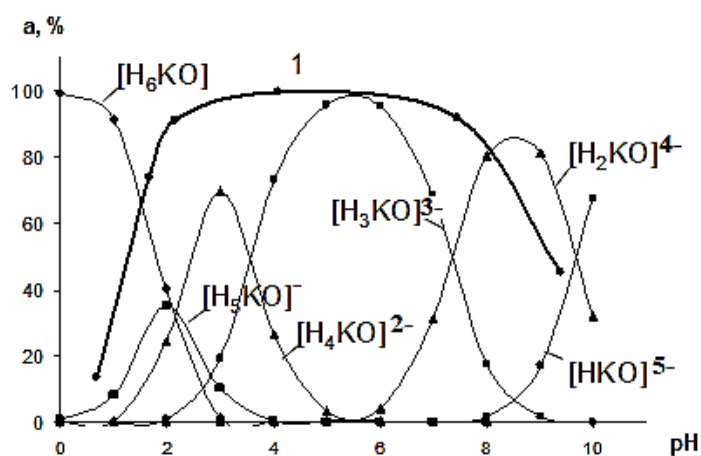


Рис. 5.22. Діаграма розподілу форм КО в розчині залежно від рН і залежність сорбції КО від рН на $[SiO_2\text{-ПГМГХ}]$ (1) ($V = 25 \text{ см}^3$, $m = 0,1 \text{ г}$, $C_{КО} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\tau = 30 \text{ хв}$).

На рис.5.23 наведена ізотерма сорбції КО. Максимальна сорбційна ємність за КО, розрахована з ізотерми сорбції при рН = 4 становить 0,013 ммоль/г або 8,7 мг/г, що втричі менше за кількість гуанідинових груп на поверхні сорбенту. Це, вірогідно, зумовлене великим розміром молекули барвника, який екранує частину поверхневих груп сорбенту.

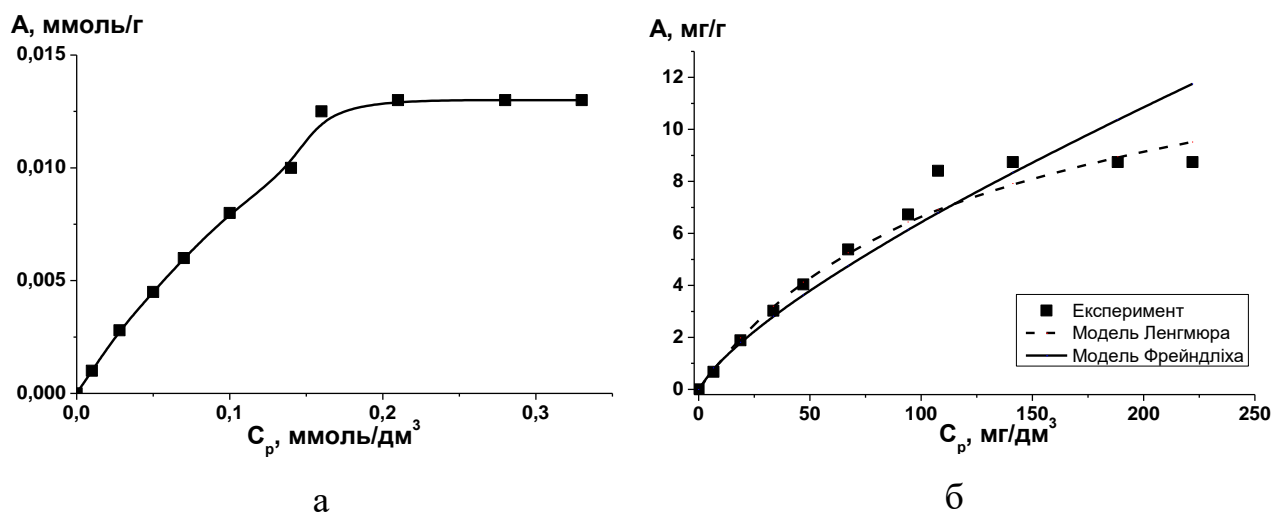


Рис. 5.23. Експериментальна ізотерма сорбції (а) КО на [SiO₂-ПГМГХ] та теоретичні (б), розраховані за допомогою моделей Ленгмюра та Фрейндліха ($V = 25 \text{ см}^3$, $m = 0,1 \text{ г}$, $\text{pH} = 4,1$, $\tau = 30 \text{ хв}$).

Екстраполяція даних у лінійних координатах рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха (рис. 5.24) вказує на підпорядкування експериментальної ізотерми моделі Фрейндліха ($R^2 = 0,956$) (табл. 5.7).

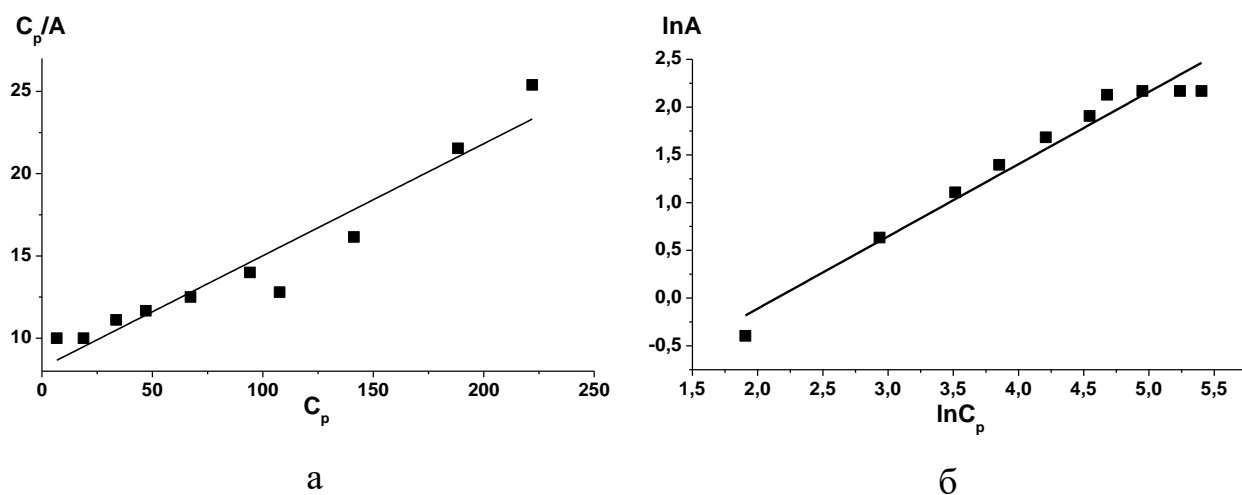


Рис. 5.24. Лінеаризація експериментальних даних адсорбції КО на [SiO₂-ПГМГХ] у координатах ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б).

Таблиця 5.7

Константи рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для сорбції КО на [SiO₂-ПГМГХ]

Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Фрейндліха		
R ²	K _L , дм ³ /мг	A _∞ , мг/г	R ²	K _F , мг/г	n
0,916	0,008	14,7	0,956	0,19	1,32

З метою з'ясування можливості використання [SiO₂-ПГМГХ], модифікованого КО, на практиці була досліджена його стійкість в залежності від рН (рис. 5.25). Встановлено, що десорбція барвника з поверхні становить менше 2% при рН > 3, що свідчить про перспективу використання даної аналітичної форми ксиленолового оранжевого в аналізі. Кількісна десорбція КО з поверхні модифікованого сорбенту здійснюється у динамічних умовах 0,1 М хлоридною кислотою.

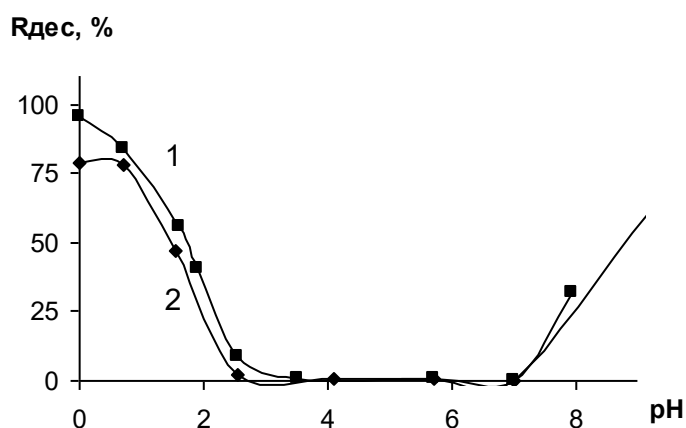


Рис. 5.25. Десорбція КО у динамічному (1) і статичному (2) режимах 0,1 М НСІ ($C_{КО} = 0,013$ ммоль/г; $V_{НСІ} = 10$ см³; $m = 0,1$ г; $v = 2$ см³/хв або $\tau = 30$ хв).

Таким чином, силікагель, модифікований КО, характеризується легкістю отримання, невисокою вартістю, відсутністю токсичності витратних матеріалів, а також досить високим вмістом функціональних груп та їх стійкістю до змивання. Дані властивості роблять його перспективним для розробки методик концентрування мікрокількостей елементів, що утворюють стійкі комплекси з ксиленоловим оранжевим, у тому числі ванадію(V).

З метою визначення можливості використання утвореного супрамолекулярного сорбенту для концентрування ванадію(V) досліджено

сорбційні властивості $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$ по відношенню до вказаного іону. Сорбція ванадію(V) вивчалась у статичних і динамічних умовах, залежно від рН, часу контакту фаз і концентрації ванадію в розчині. Залежності вивчали в області низьких концентрацій ванадію(V) при його концентрації $< 10^{-4}$ М, щоб уникнути утворення поліядерних частинок ванадію.

Було встановлено, що динамічний метод є кращим: сорбція ванадію кількісна в області рН 3,5 – 6, тоді як у статичних умовах максимальна сорбція спостерігається у вузькому інтервалі рН 4 – 5 і досягає лише $\sim 77\%$ (рис. 5.26 а). Значення коефіцієнтів розподілу в оптимальній області рН для динамічних умов складають $2,3 \cdot 10^4$ см³/г. Діапазон рН максимального вилучення ванадію збігається з діапазоном рН утворення комплексів ванадію(V) з КО у водних розчинах [108]. Порівнюючи отримані результати з даними діаграми розподілу форм ванадію(V) в розчині залежно від рН (рис. 5.26 б), можна зробити висновок, що ванадій сорбується у вигляді аніону $[\text{VO}_3]^-$. Зменшення вмісту цих форм призводить до зменшення сорбції в слабкокислому та слабколужному середовищах.

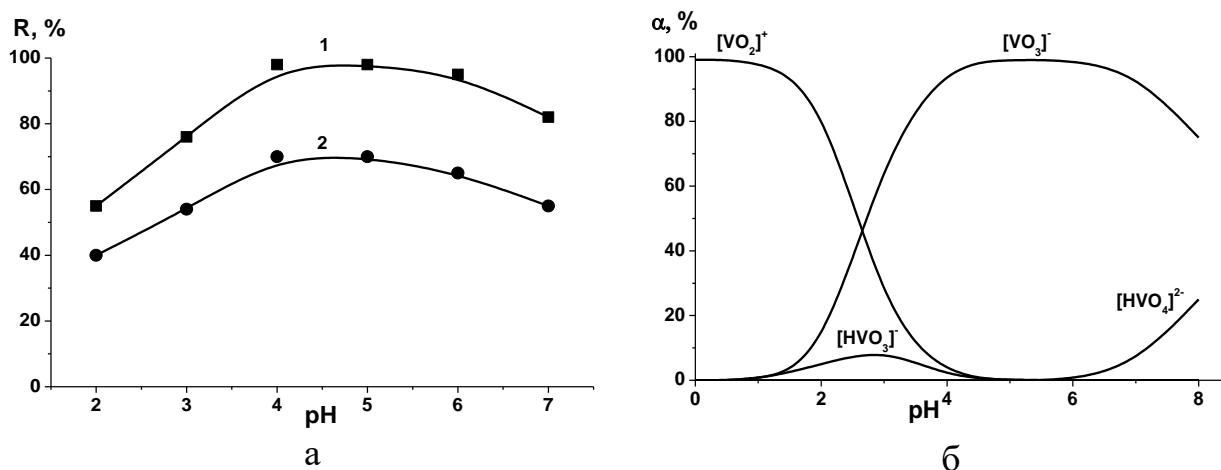


Рис.5.26. Залежність сорбції ванадію(V) від рН (а) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$ в динамічному (1) і статичному (2) режимах ($V = 25$ см³, $m = 0,1$ г, $C^0_V = 7,5 \cdot 10^{-5}$ М (4 мкг/см³); $\tau = 30$ хв) і діаграма розподілу форм V(V) в розчині залежно від рН (б).

Відомо [108], що у розчинах в оптимальних умовах (рН 3 – 5) ванадій(V) утворює забарвлені комплексні сполуки з ксиленоловим оранжевим менш ніж

за 1 хвилину. Встановлено, що в оптимальних умовах кислотності при сорбції ванадію(V) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$ рівновага встановлюється досить швидко – сорбція у статичних умовах досягає максимальних значень вже за 5 хвилин.

Ізотерма сорбції ванадію(V) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$ (5.27а) має S-подібний характер, виходу кривої на насичення у дослідженому інтервалі концентрацій не спостерігається, а вміст ванадію у фазі сорбенту досягає величин більших, ніж кількість функціональних груп. Це свідчить про утворення поліядерних форм ванадію в розчині [108] та їх подальшої сорбції досліджуваним сорбентом. Експериментальні дані підпорядковуються моделі Фрейндліха (табл. 5.8), оскільки коефіцієнт кореляції дорівнює 0,99.

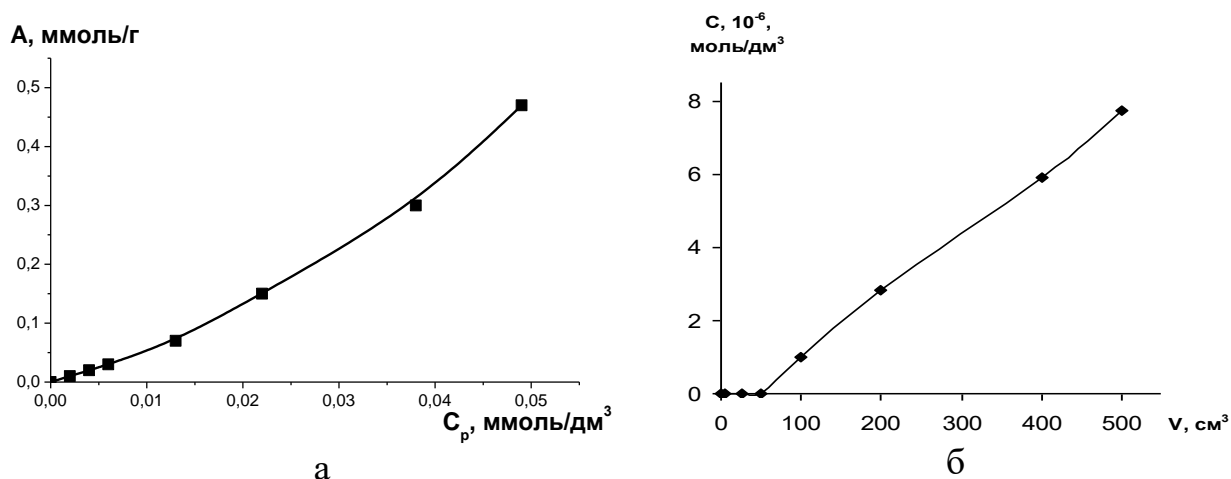


Рис. 5.27. Ізотерма сорбції (а) і вихідна крива сорбції (б) ванадію(V) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$ ($m = 0,1$ г, $\text{pH} = 4$; $V = 25$ см³ (а); $C^0_V = 7,5 \cdot 10^{-5}$ М (а) та $9,8 \cdot 10^{-3}$ М (б)).

Таблиця 5.8

Константи рівнянь Фрейндліха сорбції ванадію(V) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$

R^2	K_F , мг/г	n
0,993	6,89	0,834

Ємність сорбенту в динамічних умовах встановлювали за вихідною кривою сорбції (рис. 5.27 б). У перших пробах елюату визначуваний елемент відсутній, а динамічна ємність $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$ до проскоку за ванадієм(V) становить 4,91 ммоль/г.

Таким чином, концентрування ванадію(V) та подальше визначення доцільно проводити в динамічному режимі. Оптимальні умови сорбції ванадію(V): рН 3,5-6 і швидкість пропускання розчину $\leq 2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Досліджували сорбцію розчинів ванадію(V) з вмістом $4 \text{ мкг}/\text{см}^3$ з послідовно збільшуваних об'ємів у динамічному режимі при постійному співвідношенні $V/m = 500$. Встановлено, що при зміні об'єму розчину від 25 до 500 см^3 ступінь вилучення ванадію становить $\sim 99 \%$.

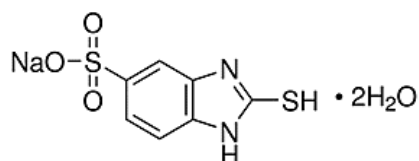
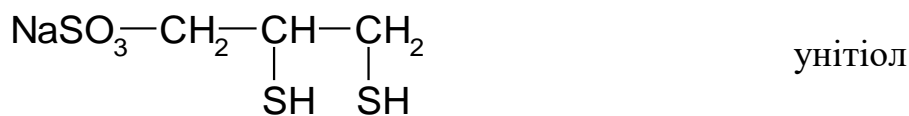
При порівнянні десорбції ванадію з поверхні сорбенту $0,1-1 \text{ М НСІ}$ і HNO_3 у динамічному режимі встановлено, що кращим елюентом є 1 М НСІ . Ванадій при цьому десорбується з поверхні кількісно у вигляді комплексу з КО , що дозволяє проводити його визначення безпосередньо після десорбції спектрофотометричним методом.

Дослідження можливості сорбційно-спектрофотометричного визначення ванадію(V) проводили методом «уведено-знайдено». Через колонку, що містить $0,1 \text{ г } [\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-КО}]$, пропускали модельні розчини з вмістом ванадію(V) $25, 50$ і 100 мкг при рН 4 (створювали фталатним буфером) об'ємом 25 см^3 з середньою швидкістю $2 \text{ см}^3/\text{хв}$. Потім десорбували 10 см^3 1 М НСІ ванадій у вигляді його комплексу з КО . Створювали рН = 4 отриманих розчинів додаванням 1 М NaOH . Вміст ванадію(V) визначали спектрофотометричним методом за поглинанням його комплексу з КО при $\lambda = 540 \text{ нм}$. Ванадій був знайдений в кількостях, відповідних $98 - 99 \%$ від уведеного.

Таким чином, одержана нова форма аналітичного реагенту, а саме, ксиленолового оранжевого, закріпленого на силікагелі, іммобілізованому ПГМГХ, є перспективною для концентрування та наступного сорбційно-спектрометричного визначення ванадію(V). За своїми характеристиками отриманий сорбент не поступається хімічно модифікованим силікагелям з групами імінодиоцтової кислоти [112], проте його значною перевагою є простота синтезу, невисока вартість витратних матеріалів, відсутність токсичних компонентів і можливість визначення безпосередньо після десорбції спектрофотометричним методом.

5.4. Сорбенти з іммобілізованими меркаптореагентами

Унітіол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрію) та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонат натрію (МБІ) утворюють стійкі комплексні сполуки з перехідними та кольоровими металами:



2-меркапто-5-бензімідазолсульфонат
натрію (МБІ)

Самі реагенти безбарвні, проте комплекси з металами забарвлені та/або люмінесцентні [113–115].

Дослідження адсорбції унітіолу та МБІ та силікагелі, імпрегнованому ПГМГХ, показали, що максимальний ступінь вилучення обох реагентів спостерігається у широкому інтервалі рН 2 – 8. Зниження ступеню вилучення при рН < 2 пов'язане з протонізацією сульфогруп реагентів, а при рН > 8 з конкуруючим впливом гідроксид-аніонів. Сорбційна ємність [SiO₂-ПГМГХ] відносно унітіолу на МБІ становить 0,032 та 0,045 ммоль/г, відповідно.

Супрамолекулярні сорбенти [SiO₂-ПГМГХ-унітіол] та [SiO₂-ПГМГХ-МБІ] отримували шляхом обробки [SiO₂-ПГМГХ] надлишком водних розчинів відповідних реагентів.

Як видно з рис.5.28 а, сорбент з іммобілізованим унітіолом кількісно (98 – 99 %) вилучає Cu(II), Ag(I) та Au(III) в широкому інтервалі рН від 1 до 8, тоді як кольорові метали вилучаються з розчинів при рН > 5. Кальцій, магній та манган(II) на [SiO₂-ПГМГХ-унітіол] не сорбуються. Сорбційна ємність за Cu(II), Ag(I) та Au(III) становить 0,01, 0,03 та 0,008 ммоль/г, відповідно.

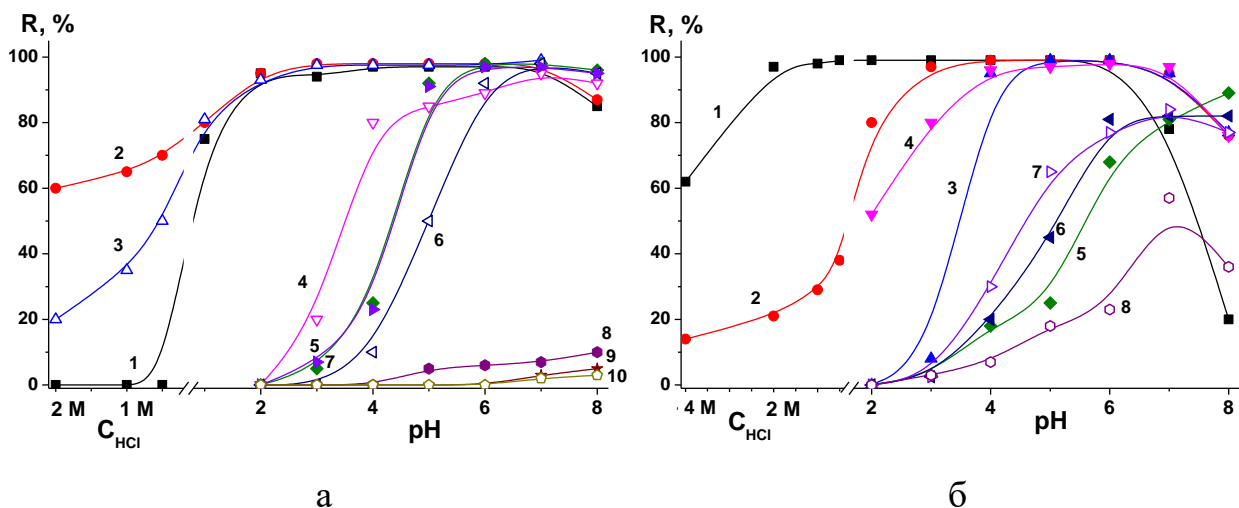


Рис. 5.28. Залежності ступеню вилучення іонів металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-унітіол}]$ (а) (1 – Cu(II) , 2 – Ag(I) , 3 – Au(III) , 4 – Cd(II) , 5 – Zn(II) , 6 – Co(II) , 7 – Ni(II) , 8 – Mn(II) , 9 – Ca , 10 – Mg) та $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-МБІ}]$ (б) (1 – Pt(II) , 2 – Au(III) , 3 – Cu(II) , 4 – Ag(I) , 5 – Cd(II) , 6 – Pb(II) , 7 – Zn(II) , 8 – Cr(III)) ($C_{\text{Me}} = 1 \text{ мкг/см}^3$, $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V = 10 \text{ см}^3$, $t = 10 \text{ хв}$).

Сорбція іонів металів сорбентами у діапазоні 0,1 – 2 М HCl , в якому відсутня кількісна сорбція реагентів, ймовірно, пов'язана з сорбцією металів на самому $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Крім того, сорбенти мають гарні кінетичні характеристики, оскільки час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 10 хв.

Сорбент $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-МБІ}]$ кількісно вилучає Cu(II) та Ag(I) при pH 4 – 7 та Au(III) при pH 3 – 7 (рис. 5.28 б). В середовищі 0,1 – 2 М HCl іони срібла та міді не сорбуються, ступінь вилучення золота становить $\sim 20\%$, а Pt(II) за цих умов $\sim 99\%$. Концентрування Cu(II) та Ag(I) краще проводити при $\text{pH}=4$, оскільки за цих умов їх можна відділити від Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) та Cr(III) , а Pt(II) відокремлюється від інших іонів в середовищі 0,1 М хлоридної кислоти. Сорбційні ємності, встановлені з горизонтальних ділянок ізотерм адсорбції, наведено в табл. 5.9. Мольні співвідношення металу до реагенту відповідають складу комплексів металів з МБІ у розчині.

Таблиця 5.9

Сорбційна ємність [SiO₂-ПГМГХ-МБІ] відносно іонів деяких металів та мольне співвідношення металу з реагентом (C_{МБІ} = 1,1 мкмоль/г)

	Au(III)	Ag(I)	Cu(II)	Pt(II)
Сорбційна ємність, мкмоль/г	2,6	5,1	3,1	2,7
Співвідношення Me : МБІ	1:4	1:2	1:3	1:4

Під час сорбції металів на поверхні [SiO₂-ПГМГХ-унітіол] та [SiO₂-ПГМГХ-МБІ] утворюються люмінесцентні при 77 К комплекси, що можна використати для розробки сорбційно-люмінесцентних методик визначення металів у фазі сорбенту. Оптимальні умови сорбції та максимуми спектрів люмінесценції наведено в табл. 5.10.

Таблиця 5.10

Оптимальні умови сорбції та максимуми спектрів люмінесценції комплексів металів на поверхні

Сорбент	Метал	λ_{\max}	pH _{опт}
[SiO ₂ -ПГМГХ-унітіол]	Ag(I)	575	6
	Au(III)	615	6
	Cu(II)	455, 630	6
[SiO ₂ -ПГМГХ-МБІ]	Au(III)	595	4
	Ag(I)	520	4
	Cu(II)	560	4
	Pt(II)	620	4

Унітіол не поглинає світло у видимій області, проте його комплекси з металами в розчині часто забарвлені. Так, при взаємодії іонів Ni(II) з унітіолом у розчині утворюються комплекси коричневого та зеленого кольору, а у випадку іонів Co(II) – коричневі комплекси [113].

Встановлено, що при сорбції унітіолатів Ni(II) та Co(II) з водних розчинів силікагелем з іммобілізованим ПГМГХ, поверхня набуває відповідних забарвлень. Фіксація унітіолатних комплексів відбувається за рахунок електростатичної взаємодії від'ємно заряджених сульфогруп органічного реагенту з протонованими аміногрупами ПГМГХ, які не приймають участь в утворенні водневих зв'язків з поверхневими гідроксильними групами.

На рис. 5.29 представлені спектри дифузного відбиття з $\lambda_{\max}=440$ нм, що вказує на знаходження на поверхні шестикоординованого октаедричного комплексу кобальту (II) коричневого кольору.

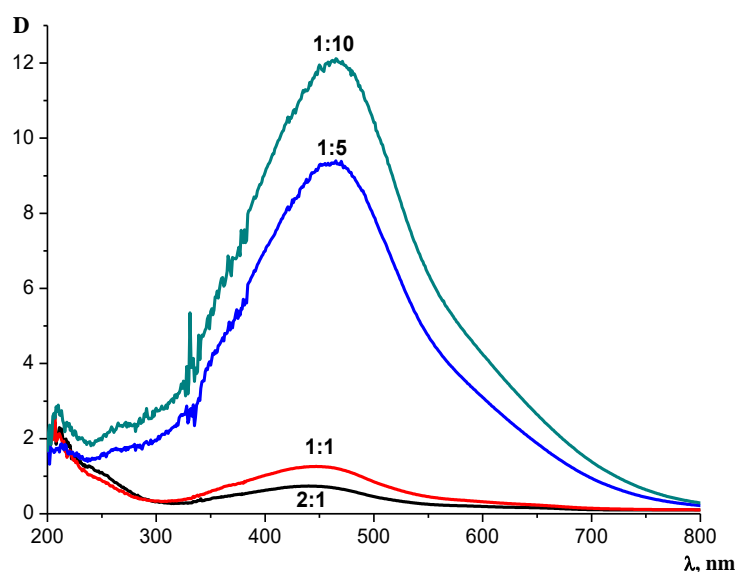


Рис.5.29. Спектри дифузного відбиття сорбатів Co(II) (10 мкг/см^3) з унітіолом при різних мольних співвідношеннях реагентів Co:Un на поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ ($m_{\text{сорб.}} = 0,2 \text{ г}$, $\text{pH} = 5,5$, $\tau = 20 \text{ хв.}$).

На відміну від $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$, силікагелі, хімічно модифіковані аміногрупами, здатні утворювати на поверхні різнолігандні комплекси з металами. Для цього $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ та $[\text{SiO}_2\text{-en}]$ з сорбованим металом обробляли розчином унітіолу.

На рис.5.30 а представлена залежність сорбції іонів Co(II) на сорбентах $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ та $[\text{SiO}_2\text{-en}]$. Як видно з рис.5.30 а, кількісна сорбція кобальту проходить лише на $[\text{SiO}_2\text{-en}]$. Час встановлення сорбційної рівноваги становить 20 хв. На рис. 5.30 б наведено ізотерми сорбції Co(II) на аміновмісних

сорбентах. Ємність за кобальтом для $[\text{SiO}_2\text{-en}]$ дещо вища, ніж для $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$, що можна пояснити взаємодією більшості прищеплених амінопропільних груп з поверхневими слабо кислотними силанольними групами кремнезему, тоді як прищеплена молекула етилендіаміну реагує з останніми тільки однією аміногрупою [5].

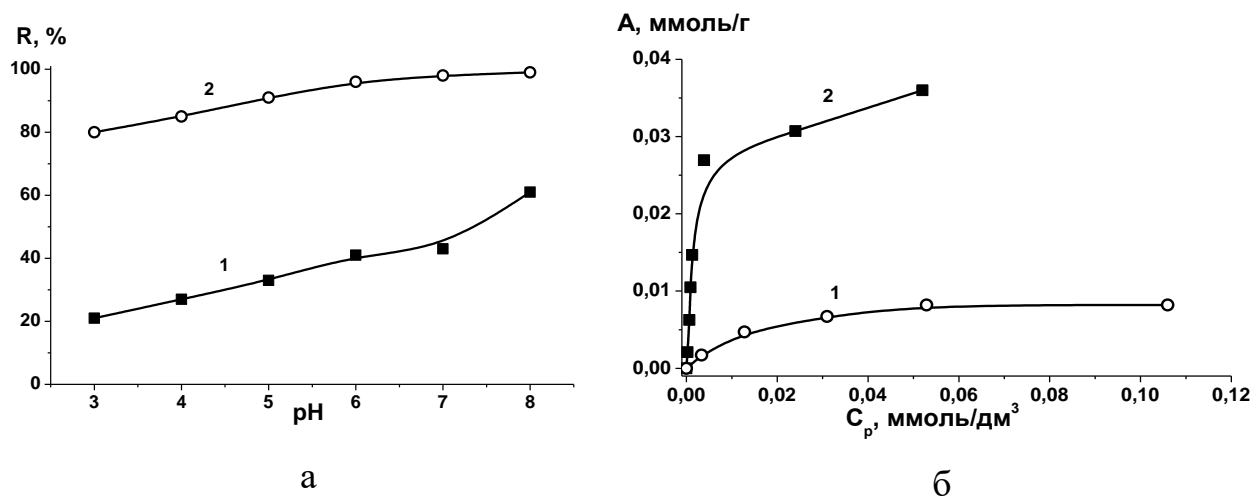


Рис.5.30. Залежність ступеню сорбції від рН (а) ($m_c = 0,2$ г, $V = 25$ см³, $C_{Co} = 5$ мкг/см³) та ізотерми сорбції (б) кобальту(II) на $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$ (1) та $[\text{SiO}_2\text{-en}]$ (2).

На рис. 5.31 наведені спектри дифузного відбиття адсорбатів $[\text{SiO}_2\text{-en-Co-Un}]$ та $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Co-Un}]$ при різному вмісті кобальта у фазі сорбенту, які мають жовто-коричнєве забарвлення. У СДВ всіх адсорбатів існує прямо пропорційна залежність інтенсивності поглинання від концентрації металів, на основі чого можлива розробка твердофазно-сорбційно-фотометричної методики визначення металів. Форми та максимуми кривих у СДВ унітіолатів кобальту на поверхні $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$, мають подібний вигляд, що свідчить про однотипний характер комплексоутворення при різних способах отримання. Максимуми в області < 400 нм відносяться до переносу заряду від сірки до кобальта. Смуга у видимій області типова для спектрів октаедричних і псевдооктаедричних комплексів кобальту (d-d переходи). Порівнюючи дані таблиці 5.11, можна припустити, що на поверхні реалізуються комплекси $\text{Co:унітіол}=1:1$.

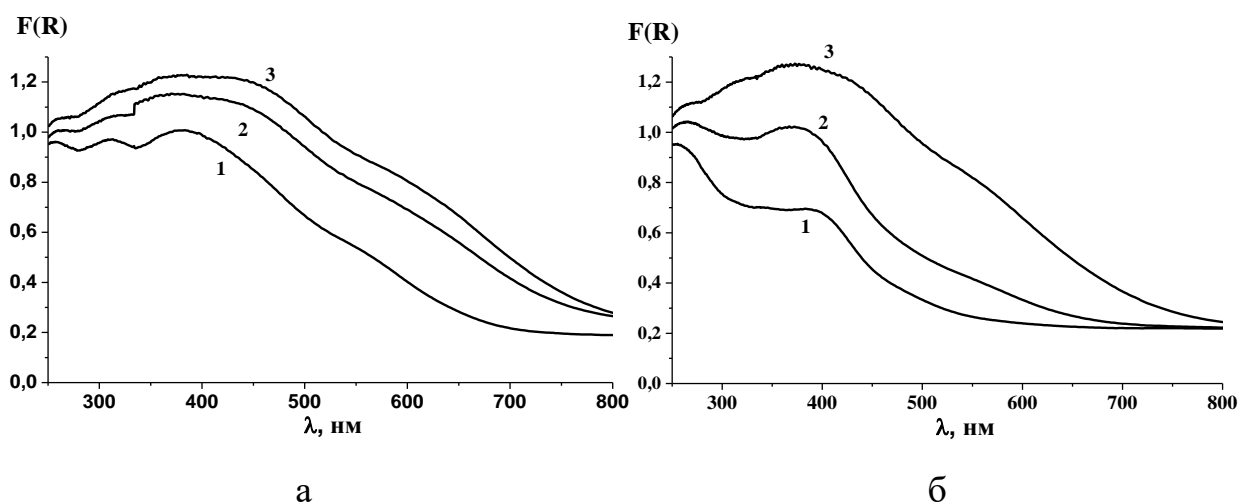


Рис.5.31. Спектри дифузного відбиття адсорбатів Co(II) на поверхні [SiO₂-NH₂](а) та [SiO₂-en] (б), оброблених унітіолом (рН = 8, C_{Un} = 0,5·10⁻⁴ М, C_{Co}: 1 – 25 мкг/0,2 г сорб., 2 – 125мкг/0,2г, 3 – 250мкг/0,2 г).

Таблиця 5.11

Порівняння СДВ різнолігандних комплексів Co(II) з унітіолом на поверхні [SiO₂-NH₂] та [SiO₂-en] з літературними даними одноріднолігандних комплексів Co у розчині

Комплекси в розчині	λ_{\max} , нм	Комплекси на поверхні ХМК	λ_{\max} , нм
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	470	[SiO ₂ -(NH ₂) ₂ -Co-HUn]	250,290,430,600
[Co(en) ₃] ²⁺	475		
[Co(HUn) ₂] ²⁻	<u>330,455, 530</u>	[SiO ₂ -en-Co-HUn]	245,270,380,525
[Co(HUn)]	330, <u>455</u> , 530	[SiO ₂ -(NH ₂) ₂ -(CoHUn)]	260,320,430,600

*-криві розкладені на Гаусові компоненти

На рис. 5.32 наведено спектри дифузного відбиття адсорбатів [SiO₂-NH₂-Ni-Un] при різному вмісті нікелю у фазі сорбенту, які забарвлені в оливково-зелений колір. У спектрах дифузного відбиття комплексу [SiO₂-NH₂-Ni-Un], розкладених на криві Гауса, спостерігається 4 максимуми. Два останні максимуми характерні для унітіолатних комплексів нікелю у розчині, причому $\lambda_{\max} = 450$ нм відповідає поліядерному комплексу складу 2:3

(октаедричне оточення центрального атому), а $\lambda_{\max} = 620$ нм відповідає моноядерному комплексу складу 1:2 (плоскоквадратне оточення центрального атому).

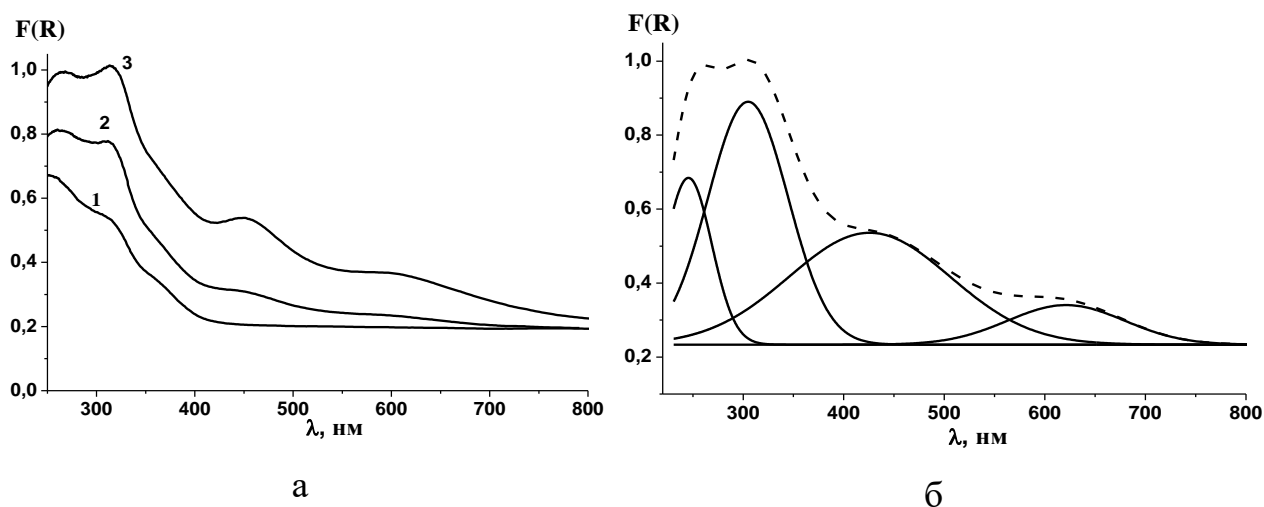


Рис. 5.32. Спектри дифузного відбиття адсорбатів Ni(II), оброблених унітіолом на поверхні $[\text{SiO}_2\text{-NH}_2]$: а) при різному вмісті Ni(II) ($\text{pH} = 5,5$, $C_{\text{Un}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ М, C_{Ni} : 1 – 25 мкг/0,2 г сорб., 2 – 125мкг/0,2г, 3 – 250мкг/0,2 г); б) крива 3 розкладена на Гаусові компоненти.

Як видно з рисунків 5.31 та 5.32, у спектрах існує прямо пропорційна залежність між вмістом металу у фазі сорбенту та функцією Кубелки-Мунка. Отримані залежності використано для розробки сорбційно-фотометричних методик визначення іонів кобальту та нікелю.

На основі утворення забарвлених різнолігандних комплексів нікелю(II) та кобальту(II) з унітіолом на поверхні хімічно-модифікованих кремнеземів було розроблено тест-шкали для їх визначення.

За допомогою візуальної тест-шкали можна швидко та без специфічного обладнання детектувати концентрації цих металів у воді з нижньою межею визначення для нікелю – 1 мг/дм^3 , а для кобальту – $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Запропонована методика не є чутливою, і може бути використана лише для кількісного аналізу металів в технологічних розчинах, де їх концентрація значно перевищує ГДК.

Висновки до Розділу 5.

Встановлено, що на поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ можливе закріплення як сульфореагентів (пірокатехіновий фіолетовий, унітіол, 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонат), так і реагентів з карбоксильними групами (ЕДТА, ксиленоловий оранжевий) з утворенням супрамолекулярних сорбентів, де усі компоненти структур утримуються за допомогою нековалентних взаємодій (водневі та міжйонні зв'язки).

Вивчено оптимальні умови закріплення реагентів, а також закономірності сорбції-десорбції іонів металів на їхній поверхні.

Показана можливість використання супрамолекулярних сорбентів $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ із закріпленими органічними комплексоутворювачами для вилучення токсичних металів з водних розчинів, та їх наступного визначення безпосередньо у фазі сорбенту (з використанням люмінесцентних, кольориметричних, твердофазно-фотометричних та тест-методів), а також після десорбції у розчині (фотометричним та атомно-емісійним методами).

Основний зміст розділу опубліковано в роботах [116–120].

ВИСНОВКИ

Представлено результати систематичного вивчення сорбційної поведінки полігексаметиленгуанідин гідрохлориду на кремнеземах і кристалічній целюлозі. Досліджено утворення поверхневих супрамолекулярних структур типу [Кремнезем-ПГМГХ-Органічний реагент-Метал]. Запропоновано використання зазначених систем для розробки гібридних і комбінованих методик визначення ПГМГХ, низки синтетичних харчових барвників та іонів металів.

1. Систематично досліджено сорбцію ПГМГХ на силікагелі та целюлозі й показано, що проходить його кількісне вилучення з водних розчинів на поверхні силікагелю (рН 2 – 8) та кристалічної целюлози (рН 6 – 9), що обумовлене різною кислотністю поверхневих гідроксильних груп (pK_a ОН-груп целюлози становить 10, 12 та 14, а силікагелів – 7,1).

2. Встановлено, що 1 М розчин хлориду натрію повністю десорбує ПГМГХ з поверхні целюлози, а з силікагелю – лише на 15 %. Методом капілярного електрофорезу показано, що за цих умов з поверхні силікагелю десорбуються переважно олігомери ПГМГХ з малою молекулярною масою. Це дозволяє одержувати сорбент $[SiO_2\text{-ПГМГХ}]$ зі сталим складом.

3. Уперше запропоновано використання кристалічної целюлози для кількісного вилучення ПГМГХ та розроблено методики його визначення у фазі сорбенту з використанням еозину К (межа визначення – $0,4 \text{ мг/дм}^3$), а також у розчині після елюювання розбавленою хлоридною кислотою (межа визначення – $0,025 \text{ мг/дм}^3$). Це найбільш чутливий метод визначення ПГМГХ, який дозволяє виявляти концентрацію у чотири рази нижче ГДК.

4. Показано, що $[SiO_2\text{-ПГМГХ}]$ є ефективним сорбентом для концентрування синтетичних харчових барвників з водних розчинів. Сорбент кількісно вилучає азорубін, тартразин, жовтий «сонячний захід», діамантовий синій, індигокармін та шоколадний коричневий в інтервалі рН 3 – 5 за 15 хвилин. Встановлено, що експериментальні дані найкраще підпорядковуються кінетичній моделі псевдодругого порядку й адсорбційній моделі Ленгмюра.

5. Досліджено умови сорбції та десорбції ряду органічних реагентів (пірокатехінового фіолетового, ЕДТА, ксиленолового оранжевого, унітіолу, 2-меркапто-5-бензімідазолсульфо кислоти) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$, що дозволяє створити їх нові аналітичні форми. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення ЕДТА та ПКФ спостерігається при рН 3 – 5, а інших реагентів – в широкому інтервалі рН 2 – 8; час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 15 хвилин.

6. Показана можливість використання розроблених супрамолекулярних сорбентів типу $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-Органічний реагент}]$ для вилучення та розділення токсичних металів з водних розчинів задля їх наступного визначення.

7. З урахуванням цього розроблено ряд методик визначення синтетичних харчових барвників та іонів металів, із застосуванням зазначених систем, безпосередньо у фазі сорбенту (люмінесцентних, кольорометричних, твердофазно-фотометричних та візуально-тестових), а також після десорбції у розчині (фотометричним та атомно-емісійним методами).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лисичкин, Г. В.; Фадеев, А. Ю.; Сердан, А. А. *Химия привитых поверхностных соединений*; Физматлит, 2003.
2. Иванов, В. М.; Лисичкин, Г. В.; Кудрявцев, Г. В.; и др. Сорбционное концентрирование и разделение микроэлементов на химически модифицированных кремнеземах (Обзор). *Определение малых концентраций элементов*; Москва: Москва, 1986, 107–121.
3. Филиппов, А. П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности. *Теор. и эксп. химия* **1983**, 19 (4), 463–470.
4. Власова, Н. Н.; Оборина, Е. Н.; Григорьева, О. Ю.; и др. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты. *Успехи химии* **2013**, 82 (5), 449–464.
5. Кудрявцев, Г. В.; Лисичкин, Г. В.; Иванов, В. М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями. *Журнал аналитической химии* **1983**, 39 (1), 22–32.
6. Трофимчук, А. К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов. *Укр. хим. журн.* **1990**, 56 (9), 930–935.
7. Трофимчук, А. К. Достоверность и целесообразность определения констант устойчивости комплексов на поверхности сорбентов. *Укр. хим. журн.* **1994**, 60 (12), 812–822.
8. Скопенко, В. В.; Лишко, Т. П.; Трофимчук, А. К.; и др. Сорбция металлов аэросилом, одержащим привитые диэтилентриаминные группы. *Укр. хим. журн.* **1986**, 52 (8), 814–818.
9. Филиппов, А. П.; Зятковский, В. М.; Карпенко, Г. А. Ступенчатое образование комплексов меди(II) с аминопропильными группами, закрепленными на поверхности аэросила. *Теор. и эксп. химия* **1981**, 17 (3), 337–363.

10. Холин, Ю. В.; Зайцев, В. Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. *Харьков: Фолио* **1997**, 3, 136.
11. Запорожец, О. А.; Гавер, О. М.; Сухан, В. В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей. *Успехи химии* **1997**, 66 (7), 702–712.
12. Сухан, В. В.; Запорожец, О. А.; Липковская, Н. А.; и др. Твердофазный хемилюминесцентный реагент для определения ванадия (IV) проточными методами. *Журн. аналит. химии*. **1994**, 49 (7), 700–703.
13. Zaporozhets, O. A.; Sukhan, V. V; Lipkovska, N. A. Lucigenin Immobilized on Silicon Oxides as a Solid-Phase Chemiluminescent Reagent. *Analyst* **1996**, 121 (4), 501–503.
14. Awual, M. R.; Rahman, I. M. M.; Yaita, T.; et al. PH dependent Cu (II) and Pd (II) Ions Detection and Removal from Aqueous Media by an Efficient Mesoporous Adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2014**, 236, 100–109.
15. Иванов, В. М.; Антонова, Е. В.; Ускова, Е. Н. Сорбционное концентрирование меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-гидроксихинолином и его производными. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия* **2009**, 50 (3).
16. Моросанова, Е. И.; Плетнев, И. В.; Соловьев, В. Ю.; и др. Обменная сорбция, как способ повышения селективности выделения и определения меди и железа (III). *Журн. аналит. химии* **1994**, 49 (7), 676.
17. Моросанова, Е. И.; Селиверстова, Л. С.; Золотов, Ю. А. Сорбционное выделение ионов металлов на силикагеле, модифицированном азааналогом дибензо-18-краун-6. *Журнал аналитической химии* **1993**, 48 (4), 617–623.
18. Miloudi, H.; Tayeb, A.; Boos, A.; et al. Preparation of Silicas Impregnated with HPBI, HPMSF and DEHPA and Their Application in the Solid-Liquid Extraction of Cu (II) and Zn (II). *Arab. J. Chem.* **2017**, 10, S1731--S1740.
19. Казанцев, Е. А.; Ремез, В. П. Сорбционные материалы на носителях в технологии обработки воды. *Химия и технология воды* **1995**, 17 (1), 50.

20. Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (24), 5956–5959.
21. Моросанова, Е. И. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений, МГУ, 2001.
22. Моросанова, Е. И.; Великородный, А. А. Способ получения пористого диоксида кремния, модифицированного фосфорно-молибденовыми гетерополисоединениями. 1999.
23. Великородный, А. А. Ксерогели кремниевой кислоты, нековалентно модифицированные аналитическими реагентами, для концентрирования и определения органических и неорганических соединений, МГУ: Москва, 2000.
24. Morosanova, E. I.; Azarova, Z. M.; Zolotov, Y. A. Xerogels Modified with 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol and Cetylpyridinium Chloride: Determination of Zinc in Solutions by Solid-Phase Spectrophotometry. *J. Anal. Chem.* **2002**, 57 (5), 415–419.
25. Золотов, Ю. А.; Цизин, Г. И.; Моросанова, Е. И.; и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа. *Успехи химии* **2005**, 74 (1), 41–66.
26. Morosanova, E. I. Silica and Silica-Titania Sol-Gel Materials: Synthesis and Analytical Application. *Talanta* **2012**, 102, 114–122.
27. Delmarre, D.; Méallet-Renault, R.; Bied-Charreton, C.; et al. Incorporation of Water-Soluble Porphyrins in Sol-Gel Matrices and Application to PH Sensing. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 401 (1–2), 125–128.
28. Seneviratne, J.; Cox, J. A. Sol-Gel Materials for the Solid Phase Extraction of Metals from Aqueous Solution. *Talanta* **2000**, 52 (5), 801–806.
29. Lev, O.; Kuyavskaya, B. I.; Gigozin, I.; et al. A High-Sensitivity Photometric Method Based on Doped Sol-Gel Glass Detectors: Determination of Sub-Ppb Divalent Iron. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1992**, 343 (4), 370–372.

30. Wallington, S.-A.; Labayen, T.; Poppe, A.; et al. Sol-Gel Entrapped Materials for Optical Sensing of Solvents and Metal Ions. *Sensors Actuators B Chem.* **1997**, 38 (1–3), 48–52.
31. Zevin, M.; Reisfeld, R.; Oehme, I.; et al. Sol-Gel-Derived Optical Coatings for Determination of Chromate. *Sensors Actuators B Chem.* **1997**, 39 (1–3), 235–238.
32. Zusman, R.; Rottman, C.; Ottolenghi, M.; et al. Doped Sol-Gel Glasses as Chemical Sensors. *J. Non. Cryst. Solids* **1990**, 122 (1), 107–109.
33. Максимова, И. М.; Кухто, А. А.; Моросанова, Е. И.; и др. Линейно-колористическое определение кобальта (II) и железа (III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на гидрофобных носителях. *Журнал аналитической химии* **1994**, 49 (7), 695–699.
34. Carter, T. G.; Yantasee, W.; Sangvanich, T.; et al. New Functional Materials for Heavy Metal Sorption: “Supramolecular” Attachment of Thiols to Mesoporous Silica Substrates. *Chem. Commun.* **2008**, No. 43, 5583–5585.
35. Запорожець, О. А. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу, 2003.
36. Zaporozhets, O. A.; Nadzhafova, O. Y.; Zubenko, A. I.; et al. Analytical Application of Silica Gel Modified with Didecylaminoethyl- β -Tridecylammonium Iodide. *Talanta* **1994**, 41 (12), 2067–2071.
37. Запорожець, О. А.; Наджафова, О. Ю.; Савранский, Л. И.; и др. Сорбционно-хемилюминесцентное определение кобальта 4-диэтиламинофталгидразидом в питьевой воде. *Укр. хим. журнал* **1992**, 58, 750–753.
38. Паустовська, А.; Запорожець, О.; Поліщук, К.; та ін. Адсорбційно закріплена на аеросилі індикаторна система Zr (IV)-Арсеназо I Для визначення флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біоактивних добавках. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія* **2015**, No. 1, 42–47.

39. Паустовська, А. С.; Зінько, Л. С.; Запорожець, О. А.; та ін. Адсорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система La (III)-Алізаринкомплексон для визначення флуориду в слині. *Методи та об'єкти хімічного аналізу* **2015**, 10 (2), 53–60.
40. Запорожець, О. А.; Зінько, Л. С.; Сумарокова, Г. С.; и др. Твердофазно-спектрофотометричне і тест-визначення мікрокількостей фосфату в морських водах, морських солях та сироватці крові. *Біоресурси і природокористування* **2016**, 8 (1–2).
41. Bolto, B.; Gregory, J. Organic Polyelectrolytes in Water Treatment. *Water Res.* **2007**, 41 (11), 2301–2324.
42. Golas, P. L.; Louie, S.; Lowry, G. V; et al. Comparative Study of Polymeric Stabilizers for Magnetite Nanoparticles Using ATRP. *Langmuir* **2010**, 26 (22), 16890–16900.
43. Hoffman, A. S. Hydrogels for Biomedical Applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, 64, 18–23.
44. Парфит, Г.; Рочестер, К. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*; 1986.
45. Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fleer, G. J. Polyelectrolyte Adsorption on Oxides: I. Kinetics and Adsorbed Amounts. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 182 (1), 133–145.
46. Guerrero, P. *Polyelectrolytes*; Nova Science Publ., 2016.
47. Papirer, E. *Adsorption on Silica Surfaces*; CRC Press, 2000; Vol. 90.
48. Pham, T. D.; Bui, T. T.; Nguyen, V. T.; et al. Adsorption of Polyelectrolyte onto Nanosilica Synthesized from Rice Husk: Characteristics, Mechanisms, and Application for Antibiotic Removal. *Polymers (Basel)*. **2018**, 10 (2), 220.
49. Иванов, А. Е.; Сабуров, В. В.; Зубов, В. И. Модифицирование минеральных носителей олигомерами и полимерами - путь синтеза сорбентов для хроматографии биополимеров. *Журн. Все. хим. об-ва им. ДИ Менделеева* **1989**, 34 (3), 368–376.

50. Misaelides, P.; Nikashina, V. A.; Godelitsas, A.; et al. Sorption of As(V)-Anions from Aqueous Solutions by Organo-Modified Natural Zeolitic Materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, 227 (1), 183–186.
51. Misaelides, P.; Zamboulis, D.; Sarridis, P.; et al. Chromium (VI) Uptake by Polyhexamethylene-Guanidine-Modified Natural Zeolitic Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 108 (1–3), 162–167.
52. Trofimchuk, A. K.; Maglyovana, T. V.; Leshchenko, V. N. Development of the Analytic Form of Reagents on the Basis of Silica Gel Impregnated with Polyhexamethyleneguanidine Chloride. *Pol. J. Chem.* **2008**, 82 (1–2), 453–459.
53. Losev, V. N.; Didukh, S. L.; Mukhina, A. N.; et al. Using Silica Modified by Poly (Hexamethylene Guanidine) and Nitroso-R-Salt for the Preconcentration and Determination of Cobalt. *J. Anal. Chem.* **2015**, 70 (6), 677–684.
54. Losev, V. N.; Buyko, O. V.; Trofimchuk, A. K.; et al. Silica Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Arsenazo I for Preconcentration and ICP-OES Determination of Metals in Natural Waters. *Microchem. J.* **2015**, 123, 84–89.
55. Стид, Д. В.; Этвуд, Д. Л. *Супрамолекулярная химия*; Академкнига, 2007.
56. Лен, Ж.-М. *Супрамолекулярная химия*. **1998**.
57. Пожарский, А. Ф. *Супрамолекулярная химия. Часть II. Самоорганизующиеся молекулы. Соросовский образовательный журнал* **1997**, 3 (9), 40–47.
58. Лосев, В. Н. *Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов*, 2007.
59. Гембицкий, П. А.; Воинцева, И. И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. *Запорожье: Полиграф* **1998**, 39, 2.
60. Жук, Д. С.; Гембицкий, П. А.; Каргин, В. А. Успехи химии полиэтиленimina. *Успехи химии* **1965**, 34 (7), 1249–1271.

61. Лосев, В. Н.; Дидух, С. Л.; Буйко, Е. В.; и др. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах. *Аналитика и контроль*. 2009. № 1 **2009**, 33–39.
62. Payne, J. From Medical Textiles to Smell-Free Socks. *J. Soc. Dye. Color.* **1997**, 113, 48–50.
63. Blackburn, R. S.; Harvey, A.; Kettle, L. L.; et al. Sorption of Poly (Hexamethylenebiguanide) on Cellulose: Mechanism of Binding and Molecular Recognition. *Langmuir* **2006**, 22 (13), 5636–5644.
64. Kukhareenko, O.; Bardeau, J.-F.; Zaets, I.; et al. Promising Low Cost Antimicrobial Composite Material Based on Bacterial Cellulose and Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride. *Eur. Polym. J.* **2014**, 60, 247–254.
65. Тарасевич, Ю. И.; Трифонова, М. Ю.; Аксененко, Е. В. Модифицирование природных слоистых силикатов с жесткой структурой полигексаметиленгуанидином. *Теоретическая и экспериментальная химия* **2013**, 49 (3), 178–183.
66. Тарасевич, Ю. И.; Трифонова, М. Ю. Адсорбция органических анионов и катионов из водных растворов на органозамещенных слоистых силикатах. *Хімія, фізика та технологія поверхні* **2015**, No. 6, № 1, 56–66.
67. Трифонова, М. Ю.; Доленко, С. А.; Тарасевич, Ю. И.; и др.. Адсорбция органических анионов из водных растворов слоистыми силикатами, замещенными катионным полиэлектролитом. *Химия и технология воды* **2011**.
68. Лосев, В. Н.; Дидух, С. Л.; Трофимчук, А. К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4, 7-дифенил-1, 10-фенантролина. *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология* **2009**, 52 (7), 32–36.

69. Losev, V. N.; Didukh, S. L.; Trofimchuk, A. K.; et al. Palladium (II) and Cobalt (II) Sorption by Silica Gel Sequentially Modified by Polyhexamethylene Guanidine and a Nitroso-R Salt. *Mendeleev Commun.* **2009**, 3 (19), 167–169.
70. Лосев, В. Н.; Дидух, С. Л. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов. **2010**.
71. Мухина, А. Н. Концентрирование и определение металлов с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных сульфопроизводными органических реагентов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2016.
72. Vetrova, O. V; Konovalov, K. B.; Gavrilenko, M. A. Application of Humic Sorbents for Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ Ions Preconcentration from Aqueous Solutions. *Procedia Chem.* **2014**, 10, 120–126.
73. Трохимчук, А. К.; Магльована, Т. В.; Баранова, Г. І.; та ін. Спосіб визначення концентрації полігексаметиленгуанідину у воді. *Патент на винахід* No. 17650.
74. Архипова, В. В.; Апяри, В. В.; Дмитриенко, С. Г. Определение полигексаметиленгуанидина гидрохлорида с использованием наночастиц золота и пенополиуретана. *Вестник Московского университета. Серия 2 Химия* **2015**, 56 (1), 34–40.
75. Buchberger, T.; Himmelsbach, M.; Buchberger, W. Trace Analysis of Biocidal Oligoguanidines in Environmental Water Samples. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1318, 22–26.
76. Золотов, Ю. А.; Цизин, Г. И.; Дмитриенко, С. Г.; и др. *Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. применение в неорганическом анализе*; Наука, 2007.
77. Рамазанова, Г. Р. Сорбционное концентрирование пищевых анионных красителей для их последующего определения, Москва: МГУ, 2016.

78. Tuzimski, T. Determination of Sulfonated Water-Soluble Azo Dyes in Foods by SPE Coupled with HPTLC-DAD. *JPC-Journal Planar Chromatogr. TLC* **2011**, 24 (4), 281–289.
79. Tuzimski, T.; Woźniak, A. Application of Solid-Phase Extraction and Planar Chromatography with Diode-Array Detection to the Qualitative and Quantitative Analysis of Dyes in Beverages. *JPC-Journal Planar Chromatogr. TLC* **2008**, 21 (2), 89–96.
80. Thompson, C. O.; Trenerry, V. C. Determination of Synthetic Colours in Confectionery and Cordials by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1995**, 704 (1), 195–201.
81. Lawrence, J. F.; Lancaster, F. E.; Conacher, H. B. S. Separation and Detection of Synthetic Food Colors by Ion-Pair High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1981**, 210 (1), 168–173.
82. Cobzac, S. C.; Casoni, D.; Fazaka, A. L.; et al. Determination of Food Synthetic Dyes in Powders for Jelly Desserts Using Slit-Scanning Densitometry and Image Analysis Methods. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2012**, 35 (10), 1429–1443.
83. de Andrade, F. I.; Guedes, M. I. F.; Vieira, Í. G. P.; et al. Determination of Synthetic Food Dyes in Commercial Soft Drinks by TLC and Ion-Pair HPLC. *Food Chem.* **2014**, 157, 193–198.
84. Ashkenazi, P.; Yarnitzky, C.; Cais, M. Determination of Synthetic Food Colours by Means of a Novel Sample Preparation System. *Anal. Chim. Acta* **1991**, 248 (1), 289–299.
85. Рамазанова, Г. Р.; Тихомирова, Т. И.; Апяри, В. В. Сорбция пищевого красителя желтый “солнечный закат” fcf из водных растворов и его определение с использованием спектроскопии диффузного отражения. *Журнал аналитической химии* **2015**, 70 (6), 602.
86. Burkinshaw, S. M. *Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration*; John Wiley & Sons, 2016.

87. Hair, M. L.; Hertl, W. Acidity of Surface Hydroxyl Groups. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74* (1), 91–94.
88. Инструкция № 4 по применению средства дезинфицирующего “Дезофан” Производства ООО “Макферон”, Россия на предприятиях мясной промышленности. Москва.
89. Крейнгольд, С. У.; Шестаков, К. А. Определение N, N-бис (3-аминопропил) додециламина, катионных ПАВ и полигексаметиленгуанидина в дезинфицирующих средствах. *Дезинфекционное дело* **2004**, No. 1, 31–33.
90. Шварценбах Г, Ф. Г. *Комплексонометрическое титрование*; М.:Химия, 1970.
91. Ptaszkowska-Koniarz, M.; Goscianska, J.; Pietrzak, R. Adsorption of Dyes on the Surface of Polymer Nanocomposites Modified with Methylamine and Copper (II) Chloride. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *504*, 549–560.
92. Dawodu, M. O.; Akpomie, K. G. Evaluating the Potential of a Nigerian Soil as an Adsorbent for Tartrazine Dye: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Alexandria Eng. J.* **2016**, *55* (4), 3211–3218.
93. Саввин, С. Б.; Кузин, Э. Л. *Электронные спектры и структура органических реагентов*; Наука, 1974.
94. Siryk, O. O.; Losev, V. N.; Didukh, S. L.; et al. Modification of Silica and Cellulose Surface by Polyhexa-Methyleneguanidine Hydrochloride and Its Determination. *Methods objects Chem. Anal.* **2018**, *13* (2), 71–78.
95. Хальзова, С. А.; Кривоносова, Д. А.; Зяблов, А. Н.; и др. Определение синтетических красителей E102, E10, E122 и E124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами. *Аналитика и контроль. 2017. № 2* **2017**, *21* (2), 85–92.
96. Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; et al. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *209*, 172–184.
97. Soponar, F.; Most, A. C.; Sârbu, C. Quantitative Determination of Some Food Dyes Using Digital Processing of Images Obtained by Thin-Layer Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1188* (2), 295–300.

98. Sorouraddin, M.-H.; Saadati, M.; Mirabi, F. Simultaneous Determination of Some Common Food Dyes in Commercial Products by Digital Image Analysis. *J. food drug Anal.* **2015**, *23* (3), 447–452.
99. ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. 2014.
100. Сірик, О. О.; Трохимчук, А. К. Сорбція та аналіз синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідіном. *Укр. хім. журн.* **2018**, *84* (12), 85–92.
101. Иванов, В. М.; Кочелаева, Г. А. Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах. *Успехи химии* **2006**, *75* (3), 283–296.
102. Иванов, В. М.; Кочелаева, Г. А. Пирокатехиновый фиолетовый в новых оптических методах определения молибдена (VI). *Журнал аналитической химии* **2003**, *58* (1), 38–44.
103. Барбалат, Ю. А.; Иванов, В. М.; Поленова, Т. В.; et al. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом (VI) на анионите АВ-17хВ. *Вестник МГУ. Сер. Химия* **1998**, *39* (3), 121–128.
104. Kononova, O. N.; Kachin, S. V; Chaikovskaya, A. E.; et al. Sorption Preconcentration and Determination of Molybdenum (VI) by Diffuse Reflection Spectroscopy. *Turkish J. Chem.* **2004**, *28* (2), 193–202.
105. Hart, J. R. Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2000**.
106. Gholivand, M. B.; Bamdad, F.; Ghasemi, J. A Potentiometric Study of Protonation and Complex Formation of Xylenol Orange with Alkaline Earth and Aluminum Ions. *Talanta* **1998**, *46* (5), 875–884.
107. Budevsky, O.; Pvribil, R. Colorimetric Determination of Vanadium with Xylenol Orange. *Talanta* **1964**, *11* (9), 1313–1318.
108. Музгин, В. Н.; Хамзина, Л. Б.; Золотавин, В. Л.; et al. *Аналитическая химия ванадия*; Рипол Классик, 1981.

109. Korneev, S. V.; Kholin, Y. V. Physicochemical and Sorption Properties of Silica Gel with Immobilized Xylenol Orange Surface Groups. *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, *78* (1), 71–76.
110. Fan, J.; Wu, C.; Wei, Y.; et al. Preparation of Xylenol Orange Functionalized Silica Gel as a Selective Solid Phase Extractor and Its Application for Preconcentration - Separation of Mercury from Waters. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *145* (1–2), 323–330.
111. Yaftian, M. R.; Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; et al. Selective Extraction of Vanadium (V) from Sulfate Solutions into a Polymer Inclusion Membrane Composed of Poly (Vinylidene fluoride-Co-Hexafluoropropylene) and Cyphos®IL 101. *J. Memb. Sci.* **2018**, *545*, 57–65.
112. Трутнева, Л. М.; Швоева, О. П.; Савин, С. Б. Иммобилизованный ксилоновый оранжевый как чувствительный элемент для волоконно-оптических сенсоров на торий(IV) и свинец(II). *Журн. аналит. химии.* **1989**, *44* (10), 1804–1808.
113. Сугурбекова, Г. К. Синтез, термодинамические и кинетические закономерности образования и разложения унитиолатных комплексов Co(III), Co(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), дис. докт. хим. наук: Караганда, 2007.
114. Juliá, F.; Jones, P. G.; González-Herrero, P. Synthesis and Photophysical Properties of Cyclometalated Platinum (II) 1, 2-Benzenedithiolate Complexes and Heterometallic Derivatives Obtained from the Addition of $[\text{Au}(\text{PCy}_3)]^+$ Units. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (9), 5037–5049.
115. Schneider, J.; Lee, Y.-A.; Pérez, J.; et al. Strong Intra- and Intermolecular Auophilic Interactions in a New Series of Brilliantly Luminescent Dinuclear Cationic and Neutral Au (I) Benzimidazolethiolate Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), 957–968.

116. Лосев В. Н., Метелица С. И., Трофимчук А. К., Сирьк, Е. А. Люминесцентное определение меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе иммобилизованного на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином. *Методы и объекты химического анализа* **2017**, 12 (1), 5–11.
117. Циганович, О.; Сірик, О.; Трохимчук, А. Різнолігандні комплекси деяких перехідних металів на поверхні силікагелів, модифікованих нітрогенвмісними лігандами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія* **2013**, No. 1, 27–30.
118. Трохимчук, А.; Андріанова, О.; Сірик, О. Аналітична форма силікагелю, модифікованого ксиленоловим оранжевим, для визначення ванадію (V). *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія* **2015**, No. 1, 40–42.
119. Трохимчук, А.; Андріанова, О.; Сірик, О. Вилучення мікрокількостей металів з розчинів при використанні сорбенту послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та трилоном б. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія* **2015**, No. 1, 19–23.
120. Losev, V. N.; Metelitsa, S. I.; Didukh, S. L.; et al. Luminescence Determination of Copper (I), Silver (I), Gold (I), and Platinum (II) Using 2-Mercapto-5-Benzimidazolesulfonic Acid, Also Immobilized on a Silica Surface. *J. Anal. Chem.* **2018**, 73 (1), 50–57.