

УДК 543.067.5:543.422.3:546-328

ТВЕРДОФАЗНІ АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ НА ОСНОВІ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМАХ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ ТА ЇХ ІОННИХ АСОЦІАТИВ

© 2007 О.А. Запорожець, І.А. Качан, Л.С. Зінько, Ю.П. Євлаш, С.І. Левченко

Досліджено сорбцію окиснених та відновлених форм гетерополікомплексів фосфору і силіцію кремнеземами, функціоналізованими аліфатичними та гетероциклічними четвертинними амонієвими солями. На цій основі розроблено методики твердофазно-спектрофотометричного й тест-визначення P(V), Si(IV), Sb(III), гідразину, аскорбінової кислоти та адреналіну.

Вступ

Незважаючи на бурхливий розвиток новітніх інструментальних методів аналізу, гетерополікислоти (ГПК) дотепер широко використовуються як аналітична форма при визначенні фосфору, силіцію та арсену, а також ряду окисників і відновників органічної та неорганічної природи [1, 2]. Втім, основним недоліком методик, що базуються на реакціях утворення та відновлення ГПК у розчині, є незадовільна відтворюваність, що спричинена суттєвим впливом на аналітичний сигнал навіть незначних коливань температури, порядку змішування, чистоти реагентів тощо. Крім того, такі методики не відповідають сучасним вимогам щодо чутливості та експресності аналізу. Більш чутливими є комбіновані спектрофотометричні методики, що включають попереднє екстракційне або сорбційне концентрування ГПК у формі інтенсивно забарвлених іонних асоціатів з основними барвниками. Основним недоліком таких методик є низька вибірковість щодо інших аніонів, через що вони можуть бути використані для аналізу розчинів з низькою мінералізацією, зокрема чистої води [3].

Метою даної роботи було поліпшення хіміко-аналітичних характеристик методик, що базуються на утворенні ГПК, шляхом перенесення аналітичних реакцій на межу розділу фаз „розчин аналіту – модифікований сорбент” та застосування їх для твердофазно-спектрофотометричного й тест-визначення P(V), Si(IV), Sb(III), а також таких неорганічних та органічних відновників, як гідразин, адреналін та аскорбінова кислота.

Для розробки твердофазних реагентів (ТР) як матрицю було використано силікагель з огляду на такі його властивості, як розвинена поверхня, висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги у поєднанні із задовільними седиментаційними характеристиками, термічна та хімічна стійкість, а також відсутність набухання та власного поглинання у видимій ділянці спектру [4, 5]. Як модифікатори матриці були обрані четвертинні амонієві солі (ЧАС) аліфатичної та гетероциклічної природи.

Реагенти та апаратура

Використовували біс-N-метилакридинію динітрат (люцигенін, Лг) фірми “Reanal” кваліфікації ос.ч., 3,7-діаміно-2,8-диметил-5-фенілфеназину хлорид (сафранін Т, Саф) кваліфікації ос.ч., тетрадециламонію нітрат (ЧАС1) та тринілоктадециламонію йодид (ЧАС2), одержані відповідно до [6], продажний реактив Фоліна (розчин молібдовольфрамфосфорної гетерополікислоти) ($\rho=1.24$ г/см³). Інші реактиви були кваліфікації не нижче ч.д.а. Розчини окиснених молібдофосфорної (ГПК1), молібдостибієвофосфорної (ГПК2) та молібдосиліцієвої ГПК (ГПК3) готували відповідно до [3, 7]. Для відновлення ГПК до розчинів відповідної концентрації додавали розчин гідразину сульфату, адреналіну тартрату (Адр) або аскорбінової кислоти (Аск), нагрівали (при потребі) 5–30 хв. на водяній бані та охолоджували. Рівноважну та залишкову концентрацію Лг, Саф та ГПК в розчині контролювали за власним поглинанням. Силікагель SG 60 фірми Merck (СГ, S=490 м²/г, $d_{сер}=6$ нм) використовували без попереднього очищення. Робочі розчини готували безпосередньо перед проведенням експерименту.

Спектри поглинання розчинів та вологих сорбентів у тонкому шарі ($l=0.1$ см) реєстрували на СФ-46 та КФК-3 відповідно. Для вимірювання поглинання сорбентів методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) застосовували метод гетерохроматичної екстраполяції [8], використовуючи як аналітичний сигнал $\Delta A_{\lambda} = A_{\lambda} - A_{990} - \Delta A'$, де $\Delta A' = A_{\lambda}^{хол} - A_{990}^{хол}$, а A_{λ} , $A_{\lambda}^{хол}$ та A_{990} , $A_{990}^{хол}$

– поглинання сорбентів, оброблених розчинами у присутності та за відсутності аналіту при довжині хвилі λ та 990 нм. Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою іоніметра універсального ЭВ-74. Сорбцію ЧАС на СГ та ГПК на модифікованих четвертинними амонієвими солями СГ вивчали у статичному режимі. Для перемішування суспензій використовували магнітні мішалки ММ-5.

Кольориметричні функції ΔE (загальна колірність), ΔS (колірність за насиченістю) та ΔL (колірність за світлотою) розраховували методом кольориметрії відносно стандартного джерела А [9]. Діапазон та крок кольорової тест-шкали визначали на основі графічної залежності $\Delta E=f(c)$ (де c – концентрація аналіту у розчині), враховуючи, що найкраще колірність сприймається оком при $\Delta E \geq 10$ [10]. Ступінь заповнення модифікатором поверхні розраховували за формулою: $Q=a/a_x$, де a – ємність сорбенту за модифікатором, a_x (величина хемосорбції) – максимальна ємність сорбенту за модифікатором, при якій рівноважна концентрація його у розчині прямує до нуля [11].

Результати та їх обговорення

Іммобілізація четвертинних амонієвих солей на кремнеземі

Відомо, що при $pH < 3$ внаслідок протонування поверхні СГ набуває додатнього заряду [12]. Втім, навіть за таких умов немодифіковані кремнеземи не вилучають ГПК з водного розчину. Надання поверхні СГ аніонообмінних властивостей здійснювали адсорбційним закріпленням ЧАС різної природи. Нерозчинні у воді аліфатичні високомолекулярні четвертинні амонієві солі ЧАС1 і ЧАС2 були обрані з огляду на те, що такі сполуки добре зарекомендували себе як модифікатори поверхні кремнеземів [6, 13, 14]. З водорозчинних ЧАС для модифікування СГ були обрані гетероциклічні сполуки, а саме Саф та Лг. Саф є одним з найкращих реагентів для екстракційного вилучення ГПК у формі іонних асоціатів (ІА) [3], а розвинена π -система молекули Лг та дані щодо міцного утримування його поверхнею кремнезему [15, 16] дозволяли сподіватись на ефективність його як модифікатора при вилученні аніонів ГПК.

Параметри адсорбції ЧАС силікагелем наведено у табл. 1. В усіх випадках, крім Саф, ізоТЕРМИ сорбції можуть бути віднесені до Н-2 типу [17], що свідчить про високу спорідненість молекул ЧАС до поверхні СГ. ІзоТЕРМИ сорбції Лг, ЧАС1 та ЧАС2 формально лінеаризуються у координатах Ленгмюра ($R^2=0.992$, $n=10$), відповідні значення a_{max} і констант сорбції (k) наведено у табл. 1. S-4 тип ізоТЕРМИ сорбції Саф вказує на значну конкуренцію з боку молекул розчинника. Іммобілізація ЧАС за цих умов, очевидно, відбувається за полімолекулярним механізмом [17]. Адсорбційно закріплені аліфатичні ЧАС практично не десорбуються з поверхні СГ навіть під дією 2 М розчину H_2SO_4 . Десорбція Лг з поверхні СГ в широкому інтервалі pH розчину не перевищує 5 %. Саф за цих умов десорбується суттєво.

Таблиця 1. Параметри сорбції четвертинних амонієвих солей силікагелем

ЧАС	Розчинник	Тип ізоТЕРМИ сорбції	a_x , мкмоль/г	k , 10^5 л/моль	a_{max} , мкмоль/г
ЧАС1	гексан	Н-2	130	3.4	170
ЧАС2	гексан	Н-2	50	2,5	100
Лг	вода	Н-2	7	37	27
Саф	вода	S-4	–	–	–

З огляду на міцне утримування на поверхні СГ (табл. 1) та простоту процедури модифікування для подальших досліджень як модифікатори були обрані Лг та ЧАС1. Як твердофазні реагенти використовували СГ, модифіковані Лг (Лг-СГ) та ЧАС1 (ЧАС-СГ) з ємністю за модифікатором (ступенем заповнення поверхні), мкмоль/г: 6.0 (0.7) та 25 (0.2) відповідно.

Твердофазно-спектрофотометричне й тест-визначення фосфору, силіцію та стибію

Найбільш розповсюдженими аналітичними формами для визначення P(V) є молібдофосфорна та молібдостибієвофосфорна ГПК [2, 18]. При розробці твердофазно-спектрофотометричної й візуальної тест-методик визначення фосфору як аналітичну форму було обрано змішану ГПК2 складу $H_6PSbMo_{11}O_{40}$ з огляду на те, що вона швидко (5 хв.) відновлюється при кімнатній температурі та є менш розчинною, порівняно із $H_3PMo_{12}O_{40}$. Останнє особливо важливо у випа-

дку сорбційного концентрування. Доступність реагентів та простота процедури отримання та відновлення молібдосиліцієвої ГПК (ГПК3) обумовили вибір даної аналітичної форми для розробки методик ТСФ й тест-визначення силіцію.

Для розробки умов визначення фосфору та силіцію у формі ГПК використали спосіб, що включає проведення аналітичної реакції у розчині з наступним концентруванням утвореного продукту на поверхні модифікованого СГ та детектуванням аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату методом ТСФ.

Таблиця 2. Умови визначення відновників з використанням розроблених методик

Відновник	Сорбент (Реагент)	pH розчину (C(H ₂ SO ₄),M)	T±1, К	λ _{max} , нм	Час встановлення рівноваги в розчині (в гетерогенній системі), хв
Гідразин	ЧАС-СГ (ГПК1)	(0.25)	373	750, 1020	20 (10)
Адр	ЧАС-СГ (ГПК4)	10.0	290	765	10 (15)
	ІА1-СГ	10.0	290	730	10
	ІА2-СГ	10.0	290	660	10
Аск	ЧАС-СГ (ГПК1)	(0.25)	373	830	5 (7)
	Лг-СГ (ГПК1)	(0.25)	373	830	5 (10)
	ІА3-СГ	3–7	290	690	10

Обидва модифіковані сорбенти (Лг-СГ та ЧАС-СГ) ефективно вилучають фосфор та силіцій у формі відновлених ГПК за оптимальних умов їх утворення у розчині. Час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Ізотерми сорбції ГПК1 – ГПК3 на поверхні ЧАС-СГ (рис.1) мають Н-2-форму. Тип ізотерм, а також той факт, що співвідношення між ємністю сорбенту за ЧАС1 та максимальною ємністю за ГПК (отриманою за умов домінування у розчині трианіону ГПК) приблизно дорівнює трьом (3.2 (ГПК1), 3.3 (ГПК2), 3.0 (ГПК3)), свідчать на користь утворення на поверхні іонного асоціату складу ЧАС:ГПК=3:1.

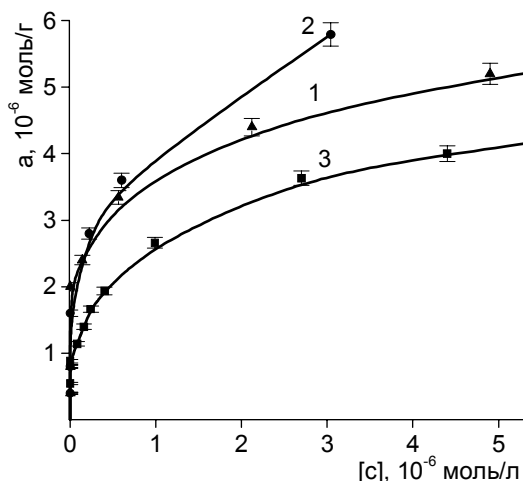


Рис.1. Ізотерми сорбції ГПК1 (1), ГПК2 (2) та ГПК3 (3) на ЧАС-СГ з водного розчину. T=290±1 К; V/m, мл/г: 200 (1, 2), 130 (3); a_{ЧАС1}= 25 мкмоль/г

Отже, для визначення P(V) та Si(IV) у формі відновлених ГПК можуть бути використані як Лг-СГ, так і ЧАС-СГ. У випадку останнього вилучення ГПК1 – ГПК3 є кількісним до V/m=670 мл/г. При цьому максимальний коефіцієнт розподілу дорівнює 66 л/г. Менша ефективність Лг-СГ, ймовірно, зумовлена частковою десорбцією модифікатора, що супроводжується наступним утворенням у розчині малорозчинного ІА та подальшим його співосадженням на поверхні сорбенту. Поглинання модифікованих сорбентів, оброблених розчинами відновлених ГПК, зростає пропорційно збільшенню концентрації P(V) та Si(IV) в розчині, що було покладено в основу методик їх ТСФ визначення. Параметри рівнянь відповідних градувальних графіків та межі виявлення елементів (МВ), розраховані з урахуванням мінімально значимого сигналу та параметрів регресії градувального графіка, наведені в

табл.3. Зі збільшенням вмісту адсорбованої ГПК на поверхні кольори сорбентів змінюються від білого до синього (у випадку ЧАС-СГ) або від жовтого до зеленого (у випадку Лг-СГ), що було використано для розробки кольорових шкал для візуального тест-визначення P(V) в діапазоні концентрації 3.0 – 124 мкг/л (ЧАС-СГ) і 90 – 500 мкг/л (Лг-СГ), а також Si(IV) в діапазоні концентрації 30-550 мкг/л (ЧАС-СГ) і 110–350 мкг/л (Лг-СГ).

Таблиця 3. Параметри рівнянь градувальних графіків для визначення Р(V), Si(IV), Sb(III), Аск, гідразину та Адр ($Y=a+bc$, мг/л).

Визначу-вана речовина	ТР	Y	a	b	R ² (n=9)	МВ (ГДК), мкг/л	Інтервал лінійності, мкг/л
Р(V)	ЧАС-СГ	ΔA_{700}	-	2.51 ± 0.08	0.999	2.7	2.7 – 124
		ΔE	20 ± 1	280 ± 19	0.992	14	14 – 140
		ΔL	6 ± 2	260 ± 25	0.980	33	33 – 140
		ΔS	11.5 ± 0.8	183 ± 9	0.993	19	19 – 140
	ЛГ-СГ	ΔA_{710}	-	1.24 ± 0.03	0.996	40	90 – 500
Si(IV)	ЧАС-СГ	ΔA_{670}	-	0.45 ± 0.01	0.996	12 (10000)	12 – 490
	ЛГ-СГ	ΔA_{810}	-	0.34 ± 0.20	0.997	110 (10000)	110 – 1120
Sb(III)	ЧАС-СГ	ΔA_{710}	-	0.79 ± 0.02	0.997	26 (50)	26 – 250
Гідразин	ЧАС-СГ	ΔA_{700}	-	1.00 ± 0.03	0.997	26	26 – 540
Адр	ЧАС-СГ	ΔA_{730}	-	0.26 ± 0.02	0.992	53	53 – 730
	ІА1-СГ	ΔA_{700}	-	0.059 ± 0.002	0.994	390	390 – 3640
	ІА2-СГ	ΔA_{660}	-	0.035 ± 0.002	0.994	460	460 – 3640
Аск	ЧАС-СГ	ΔA_{700}	-	1.07 ± 0.03	0.997	30	30 – 300
		ΔE	-0.48 ± 0.02	0.85 ± 0.01	0.979	120	120 – 2900
		ΔS	-0.69 ± 0.01	0.61 ± 0.01	0.976	75	120 – 260
		ΔL	0.17 ± 0.02	0.90 ± 0.06	0.982	110	110 – 530
	ЛГ-СГ	A_{690}	0.03 ± 0.01	1.30 ± 0.02	0.996	37	37 – 320
	ІА3-СГ	ΔA_{690}	-	0.00139 ± 0.00003	0.998	8000	8000–70000
		ΔE	(20.2 ± 0.6)	(0.25 ± 0.02)	0.993	17000	17000–70000
		ΔS	(-4.1 ± 0.6)	(-4.5 ± 0.3)	0.970	22000	22000–70000

Здатність Sb(III) утворювати змішані ГПК покладена в основу розробки методики ТСФ його визначення. За оптимальних умов ГПК2 відновлюється у розчині через кілька хвилин після змішування компонентів реакції. Утворений продукт кількісно вилучається з водного розчину ЧАС-СГ впродовж 5 хв. Світлопоглинання сорбентів при 710 нм зростає пропорційно збільшенню концентрації Sb(III) в розчині. Параметри рівняння відповідного градувального графіка наведено в табл.3. Видно, що запропонована методика характеризується задовільною відтворюваністю та дозволяє визначати Sb(III), зокрема у воді при його вмісті на рівні 1/2ГДК і вище.

За селективністю розроблені твердофазні реагенти загалом не поступаються їх аналогам у розчині. П'ятиразове підвищення вибірковості визначення Р(V) щодо Si(IV) досягається завдяки використанню як аналітичної форми змішаної ГПК [7].

Оптимізація умов утворення та концентрування на поверхні ЧАС-СГ відновленої молібдосиліцевої ГПК дозволила вдвічі підвищити вибірковість визначення силіцію щодо Р(V). Визначенню Si(IV) ТСФ методом не заважає Р(V) при концентрації до 0.1 ммоль/л на відміну від 0.048 ммоль/л у класичному спектрофотометричному варіанті [19].

Наведені у табл. 4 результати апробації запропонованих тест-методик при визначенні Р(V), Si(IV) та Sb(III) у різних зразках, свідчать про задовільні правильність та відтворюваність методик.

Твердофазно-спектрофотометричне й тест-визначення гідразину, адреналіну та аскорбінової кислоти

Для з'ясування можливості застосування розроблених ТР для визначення відновників було реалізовано два підходи, що базуються на проведенні редокс-реакцій між ГПК та аналітом у гомогенній або гетерофазній системах. Перший підхід передбачає взаємодію окисненої форми ГПК з відновником у розчині та наступне концентрування продукту реакції ЧАС-СГ. Другий підхід базується на проведенні гетерофазної реакції між відновником та іммобілізованою ГПК на межі розділу фаз. Важливою перевагою цієї схеми є можливість застосування готової аналітичної форми ГПК при проведенні позалабораторного аналізу. Недоліком її є менша порівняно з однофазною системою швидкість редокс-реакції на поверхні розділу фаз. Водночас, використання у цій схемі ефекту так званої кінетичної дискримінації може сприяти підвищенню вибірковості індикаторної реакції.

Як об'єкти аналізу було обрано один неорганічний та два органічні відновники середньої сили, а саме гідразин, адреналін і аскорбінова кислота. Аскорбінова кислота відноситься до біологічно активних речовин [20] і є доступною та зручною моделлю для вивчення взаємодії ГПК з органічними відновниками середньої сили. Контроль концентрації Адр в біологічних рідинах має важливе практичне значення в клінічній діагностиці багатьох хвороб [21]. Похідні гідразину є токсичними антропогенними забруднювачами, що потрапляють в природні об'єкти з відходами виробництва та ракетного палива [22].

Гідразин та Аск взаємодіють з ГПК у кислому середовищі за оптимальних умов утворення останніх у розчині. Редокс-реакція між ГПК та Адр відбувається у лужному середовищі. З огляду на це для його визначення обрали більш стійку за таких умов змішану молібдодовольфрамфосфорну ГПК, так званий реактив Фоліна (ГПК4).

Для визначення гідразину було реалізовано лише перший підхід з огляду на те, що утворення газоподібних продуктів значно уповільнює редокс-реакцію на межі розділу фаз. При розробці методик визначення Аск та Адр було перевірено обидва підходи.

Оптимальні умови визначення відновників за першою схемою наведено у табл. 2. У випадку ЧАС-СГ продукти відновлення ГПК кількісно вилучаються з водного розчину, а ступінь їх вилучення Лг-СГ не перевищує 80 %, що, вірогідно, спричинено частковою десорбцією модифікатора. Світлопоглинання ЧАС-СГ та Лг-СГ, оброблених розчинами ГПК зростає пропорційно концентрації відновників у розчині. Рівняння відповідних градууювальних графіків наведено у табл. 3. Видно, що як аналітичний відгук для визначення Аск нарівні з поглинанням сорбенту в тонкому шарі можуть бути використані також кольориметричні функції [9]. На цій основі розроблено тест-шкали для напівкількісного визначення Аск та Адр в межах їх концентрацій 0.7–6.0 мг/л та 0.07–0.70 мг/л відповідно.

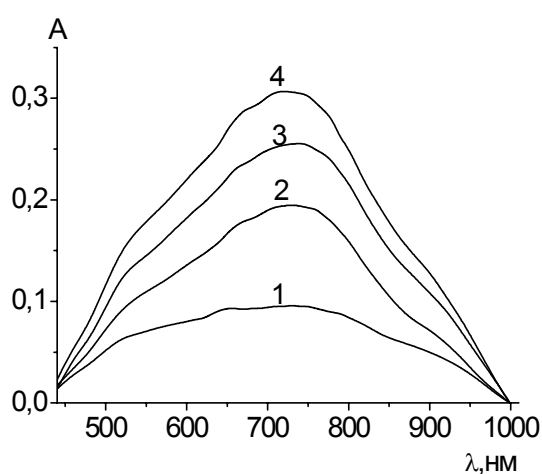


Рис.2. Спектри поглинання ЧАС-СГ, оброблених розчинами ГПК4 у присутності Адр. С(Адр), мг/л: 0 (1), 0.36 (2), 0.55 (3), 0.73(4).

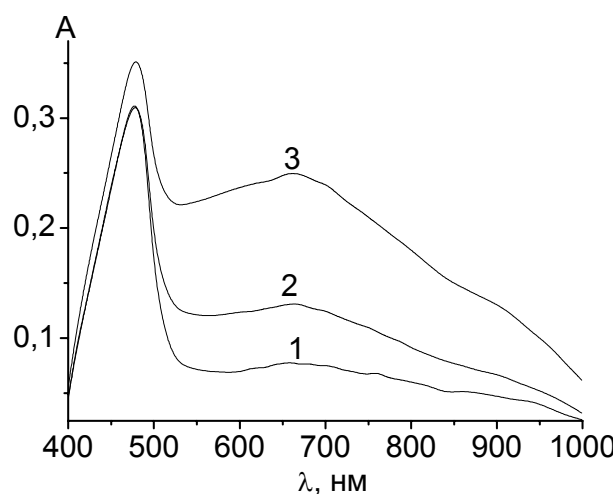


Рис.3. Спектри поглинання IA2-СГ, оброблених розчинами Адр. С(Адр), мкмоль/л: 0 (1), 1.6 (2), 3.6 (3).

За оптимальних умов реакції адреналіну з ГПК4 вилучення продукту відновлення не є кількісним. Це, вірогідно, обумовлено тим, що у лужному середовищі частина поверхні сорбенту, що не зайнята молекулами ЧАС, внаслідок дисоціації ОН-груп набуває негативного заряду [12], і спорідненість аніону ГПК до такої поверхні внаслідок електростатичного відштовхування зменшується. З огляду на цей факт для визначення Адр більш перспективною є друга схема аналізу. Встановлено, що ГПК4, іммобілізована на СГ у формі іонних асоціатів з ЧАС1 і Лг (відповідно ІА1-СГ та ІА2-СГ), та ГПК1, закріплена у формі іонного асоціату з Лг (ІА3-СГ), не втрачають здатності до відновлення. Гетерофазні редокс-реакції супроводжуються появою у спектрах поглинання сорбентів довгохвильових максимумів (табл. 2). Максимальний аналітичний відгук спостерігається при співвідношенні об'єму розчину відновника до маси модифікованого сорбенту $V/m \leq 50$ мл/г. На рис. 2 і рис. 3 наведено приклади застосування розроблених ТР для визначення Адр за першою та другою схемами. З рисунків видно, що чутливість гетерофазної індикаторної редокс-реакції дещо нижча. Але перевагою цієї схеми аналізу є можливість її реалізації поза межами лабораторії без застосування додаткових реагентів і залучення спеціально підготовленого персоналу.

Результати визначення Аск та Адр у фармацевтичних формах ліків та фруктових соках запропонованими тест-методиками (табл. 4), свідчать про можливість їх застосування для аналізу зразків такого типу.

Таблиця 4. Результати візуального тест-визначення P(V), Si(IV), Sb(III), Аск та Адр запропонованими твердофазними реагентами у зразках різного типу

Аналіт	Зразок	Знайдено аналіту, мг/л, г/л*		
		Розроблена методика	s_r	Арбітражний метод (оголошений вміст)
Sb(III)	Стандартний розчин	0.8±0.2	18	0.85**
P(V)	Озерна вода	0.031±0.004	19	< 0.042
	Колодязна вода	0.029±0.006	15	< 0.042
Si(IV)	Мінеральна вода	0.07±0.02*	17	0.069±0.003*
Адр	Розчин для ін'єкцій	0.17±0.04*	18	(0.182*)
Аск	Сік ананасовий „Вінні”	0.14±0.03*	13	(0.150*)
	Сік „Апельсиновий fresh”	2.0±0.4*	21	1.80±0.07*

** введено

Таким чином, застосування розроблених ТР дозволило суттєво поліпшити метрологічні характеристики методик визначення фосфору, силіцію, стибію та деяких відновників. Краща відтворюваність та вища чутливість досягається завдяки двом чинникам: стабілізації ГПК поверхнею СГ та концентруванню продуктів реакції у фазі сорбенту.

Методика ТСФ визначення P(V) у 7.5 та 2 рази більш чутлива порівняно із стандартними фотометричною та екстракційно-фотометричною методиками відповідно [23]. Заміна класичних фотометричних реагентів на їх твердофазні аналоги дозволила на порядок знизити межу виявлення Si(IV) та Sb(III) [3, 24]. Важливою перевагою запропонованих візуальних тест-методик є можливість контролю вмісту фосфату та силікату у воді безпосередньо на місці відбору проби. При цьому транспортування великих об'ємів води замінюється транспонуванням концентрату в формі, зручній для аналізу в лабораторних умовах.

Методика ТСФ визначення Аск, в основу якої покладено сорбційне концентрування продукту її взаємодії з ГПК іммобілізованим ЧАС1, є більш чутливою, ніж відомі аналоги [25]. Перенесення індикаторної реакції на межу розділу фаз супроводжується поліпшенням вибіркової визначення відновників, ймовірно, за рахунок ефекту кінетичної дискримінації. Методика визначення Аск з ІА3-СГ характеризується низьким впливом з боку сульфат-іонів та глюкози [26], що дозволяє успішно використовувати її для аналізу фруктових соків.

Для визначення Адр вперше запропоновано методику тест-визначення, яка по чутливості значно переважає стандартні титриметричні [27]. Застосування гетеро- замість однофазної ін-

дикаторної реакції для зниження межі виявлення адреналіну не призвело до очікуваного результату [28]. Однак підвищення стійкості реактиву Фоліна до дії атмосфери при іммобілізації його на СГ у формі ІА та спрощення процедури аналізу завдяки використанню готової аналітичної форми ГПК роблять запропоновану методику придатною для позалабораторного аналізу.

Розроблені ТР характеризується простотою отримання та застосування, задовільними стійкими характеристиками (не змінюють своїх хіміко-аналітичних властивостей щонайменш впродовж одного місяця). Запропоновані методики не потребують використання складного обладнання та залучення висококваліфікованого персоналу.

Перелік посилань

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиметаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. – 312 с.
2. Ткач В.І., Карандєєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук. - Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002.- 184 С.
3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. – М.: Химия, – 1974. – 360 с.
4. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М. 2002. 266 с.4.
5. Запорожец О.А., Гавер О. М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – 66 - №7. – С. 703-712.
6. Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy // Talanta. – 2002. – V. 50. – P. 861-868.
7. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 1995. 624 с.
8. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. -1996. - Т.51. - №1. - С.71-77.
9. Кириллов Е.А. Цветоведение. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
10. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Раздельное определение меди и цинка методом цветометрии // Журн. аналит. хим. -1997. - Т.52. - №8. - С.858-865.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. М: Мир, 1970. – 408 с
12. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 т. / Пер. с англ.-М.: Мир, 1982. - Т.2. - 712 с.
13. О. А. Zaporozhets, O.V. Shulga, O. Yu. Nadzhafova, V. V. Turov and V.V. Sukhan. The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quarernary ammonium salts with the amorphous silica surface // Colloids and surfaces. - 2000. –V.168.- P. 103-108.
14. O. Yu. Nadzhafova, O. A. Zaporozhets, I. V. Rachinska, L. L. Fedorenko, N. Yusupov. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods// Talanta. – 2005. – V. 67. – P. 767-772.
15. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. / Пер. с англ. под ред. Г.Парфита, К. Рочестера.- М.: Мир, 1986.- 488 С.
16. Запорожец О.А., Сухан В.В., Липковская Н.А. Твердофазный хемилюминесцентный реагент для определения ванадия (IV) проточными методами. // Журн. аналит. хим. - 1994. - 49. - № 7. - С. 700-703.
17. Giles C.H., Mc Ewan T.H., Narhwas S.N., and Smith D. Studies in Adsorption. Part IX. A Sistem of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Spesific Surface Areas of Solids // J.Chem.Soc.-1960. – V.10. – P.3973.
18. Вишникина Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. Днепрпетровск: УГХТУ, 2006. – 174 с.
19. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. - М.: Наука, 1972. - 212 с.
20. Березовский В.М. Химия витаминов. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 629 с.
21. Матлина Э. Ш., Меньшиков В. В., Клиническая биохимия катехоламинов, Москва: Медицина, 1967, 110-122.

22. http://medved.kiev.ua/arhiv_mg/st_2000/00_1_6.htm

23. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть I. Методы химического анализа. Том 1. основные методы. Фотометрическое определение растворимых фосфатов. М., 1987, С 1050

24. Marchenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.

25. Запорожець О.А., Іванько Л.С., Качан І.А. Твердофазний реагент на основі молибдофосфорної гетерополикіслоти для сорбційно-спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2005. С. 9 – 13.

26. Запорожець О.А., Крушинська Е.А. Визначення аскорбінової кислоти методами молекулярної спектроскопії // *Журн. аналит. хімії.* – 2002. – 56, № 4. – С.1 – 12. №1. – С. 9 – 13.

27. *Международная фармакопея*, Женева: Изд. третье, 1990. – Т. 3. – С. 428.

28. Манухин Б. Н., Колориметрический метод дифференциального определения адреналина и норадреналина // *Биохимия*, 1961, т. 26, № 4, с.715-721.

Поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). O.A. Zaporozhets, I.A. Kachan, L.S. Zinko, J.G. Evlash, S.I. Levchenko. The solid-phase reagents on the base of heteropolyacids and their ion associates immobilized onto silica.

The adsorption of oxidized and reduced forms of phosphorus and silicon heteropolyacids onto silica modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts has been studied. The techniques of P(V), Si(IV), Sb(III), hydrazine, ascorbic acid and epinephrine determination using solid-phase spectrophotometry are proposed.