

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543 [424.4+067.5] + 546.05

ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛКАРБАЗОНА

**Н. А. Никитина¹, Е. А. Решетняк¹, И. В. Христенко¹, Ю. В. Холин¹,
Я. А. Бондаренко², В. Н. Шевченко¹, В. В. Хулап¹**

Изучена возможность применения твердофазных аналитических реагентов на основе иммобилизованного на пенополиуретане и в ксерогеле 1,5-дифенилкарбазона для комбинированных спектроскопических и визуально-тестовых методов определения Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II). Оптимизированы условия синтеза модифицированного ксерогеля, отличающегося равномерной структурой и высокой степенью удерживания реагента, твердофазный реагент можно использовать для определения суммарного содержания тяжелых металлов в водах. Установлено, что при иммобилизации металлокомплексов на пенополиуретане повышается их устойчивость по сравнению с водными растворами. Оценены метрологические характеристики определения изученных металлов методами спектроскопии диффузного отражения, цветометрии и визуальной колориметрии. Значительно различающиеся концентрационные диапазоны определения металлов с использованием твердофазного реагента ДФК-ППУ позволяют рекомендовать реагент для быстрой оценки содержания меди(II) в питьевых водах, а также ртути(II) после концентрирования пробы.

Ключевые слова: 1,5-дифенилкарбазон, пенополиуретан, ксерогель, ионы металлов.

Введение

В практике спектрофотометрии 1,5-дифенилкарбазон (ДФК) и его восстановленная форма дифенилкарбазид нашли широкое применение в качестве комплексообразующего [1-6] и окислительно-восстановительного [7, 8] реагентов. Исследования последних лет, посвященные применению ДФК, направлены на повышение чувствительности и селективности определения аналитов, снижение пределов их определения. С этой целью варьируют условия определения, например: в растворы Cd(II) вводят 1,10-фенантролин и фотометрируют разнолигандный комплекс [4]; совместное определение Cd(II) и Zn(II) методом производной спектрофотометрии ведут в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) тритон X-100 [3]; закрепляют реагенты на сорбентах разной природы и получают твердофазные реагенты с улучшенными аналитическими характеристиками [9-19]. Твердофазные реагенты используют как для концентрирования [11-15], так и для определения металлов в водных средах [16-19]. В качестве сорбентов используют полиэтилен [11], силикагель [12, 13, 16, 17], микрокристаллический нафтаген [14], алюминий, обработанный ПАВ [15], волокнистый ионообменник [18], пластифицированный пенополиуретан (ППУ) [19]. Модифицированные хромофорным реагентом сорбенты позволяют визуально или методом спектрометрии детектировать аналиты непосредственно на поверхности сорбента, что исключает стадию элюирования, сокращает время анализа и расширяет диапазон определяемого содержания в область малых концентраций. Так, предел определения Mo(VI) с использованием модифицированного кремнезема [16] в 4 раза ниже по сравнению с методикой его определения в растворе в виде тиоцианатных комплексов. Применение твердофазных реагентов на основе волокнистого ионообменника [18] и пластифицированного ППУ [19] с иммобилизованным дифенилкарбазидом позволяют определять Cr(VI) на уровне концентраций в 10 раз ниже установленного значения ПДК для вод санитарно-бытового назначения.

Представляет интерес изучение комплексообразующих свойств ДФК после его сорбции на поверхность ППУ и введения в фазу ксерогеля. Литературных сведений, касающихся иммобилизации 1,5-дифенилкарбазона на пенополиуретане, нами не обнаружено, в монографии [9,

¹ Харьковський Національний Університет імені В. Н. Каразіна.

² ГНУ «НТК «Інститут Монокристаллов» НАН України.

© Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Я. А. Бондаренко, В. Н. Шевченко, В. В. Хулап, 2012

с. 46] приведены лишь краткие сведения об условиях получения ксерогеля, модифицированногоДФК.

Цель настоящей работы — получить твердофазные реагенты на основеДФК, иммобилизованного наППУ и в ксерогеле, пригодные для сорбционно-спектрометрического и визуально-тестового определения переходных металлов в водных средах.

Экспериментальная часть

Материалы и методики исследования

Все растворы готовили на дистиллированной воде, используя реактивы с квалификацией не ниже «ч.д.а.». Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали трилометрическим ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ [20]) и иодометрическим ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [21]) титрованием. Исходный раствор 0.01 моль/л 1,5-дифенилкарбазона готовили, растворяя навеску реагента в 96%-ом этиловом спирте, водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ готовили путем растворения навески вещества в воде. Требуемые значения pH в растворах создавали добавками ацетатного буферного раствора, приготовленного из одномолярных растворов уксусной кислоты и NaOH.

ТаблеткиППУ диаметром 16 мм, высотой 10 мм и массой ~0.03 г изготавливали из листового пенополиуретана на основе смешанных эфиров. Таблетки очищали, выдерживая 30 мин в растворе 0.1 моль/л H_2SO_4 , затем последовательно промывали дистиллированной водой до pH 4-5, ацетоном и сушили на воздухе. Для иммобилизации реагента наППУ готовили 50 мл 1%-ного водно-спиртового раствора дифенилкарбазона с молярной концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, раствор переливали в коническую колбу и погружали в него две таблетки. Из таблеток удаляли пузырьки воздуха, колбу закрывали крышкой и встряхивали на механическом смесителе в течение 20 мин; окрашенные в светло-розовый цвет таблетки вынимали из раствора, отжимали между листами фильтровальной бумаги, сушили на воздухе и хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте в течение месяца. В случае определения металлов в конические колбы вместимостью 100 мл вносили по 25 мл приготовленных растворов солей металлов (pH 6), в каждую колбу погружали по одной таблетке модифицированногоППУ и встряхивали на механическом смесителе 15 мин, затем таблетки вынимали из растворов и сушили на воздухе.

Синтез ксерогеля, модифицированногоДФК, проводили золь-гель методом согласно [22, 23]. Соотношение исходных объемов тетраэтоксисилана, этанольного раствора модификатора (ДФК) и водного раствора катализатора гелеобразования ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) было равным 5:2:5. Реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали до образования геля, высушивали в микроволновой печи до постоянной массы при 70 Вт для удаления жидкости из пространственной структуры, затем продолжали высушивание при 350 Вт для уплотнения геля. Полученный материал измельчали, делили на фракции, используя сита марки СЛ, ТУ-36.6-2210200135-001-2003. Фракцию частиц диаметром 250 мкм использовали для дальнейшей работы. При синтезе ксерогеля варьировали концентрацииДФК и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, время созревания геля, мощность и время МВ-излучения (табл. 1). Насыпную плотность синтезированных ксерогелей определяли волюметрическим методом относительно дистиллированной воды согласно методике, приведенной в [24]. Микроструктуру ксерогелей изучали с помощью электронного микроскопа JFM-840.

Для исследования сорбции аналитов наППУ использовали метод цветометрии. Цветометрические характеристики иммобилизованных наППУ реагента и металлокомплексов получали с помощью портативного фотометра-рефлектометра [25, 26], предварительно калибруя фотометр по белому стандарту. Каждую таблетку помещали на белую подложку и плотно прижимали к экрану прибора. Цветовыделение изображений и определение яркости R-, G-, B-каналов выполняли с помощью компьютерных программ Microsoft Excel и Origin 6.0. Значения яркости каналов менялись в диапазоне 0–4500, что соответствует диапазону значений 0–225 при использовании настольного сканера.

Таблица 1. Условия синтеза ксерогеля, модифицированного 1,5-дифенилкарбазоном

№	c(ДФК), моль/л	c((NH ₄) ₂ SiF ₆), моль/л	Время созревания, мин	Мощность излучения, Вт	Время высушивания, мин
1.1	0.005	0.1	17	70	17
				350	5
1.2	0.005	0.1	66	70	5
				350	10
2.1	0.01	0.2	35	70	3
				350	6
2.2	0.01	0.2	60	70	2
				350	4
3.1	0.01	0.2	20	70	4
				350	30
3.2	0.01	0.2	167	70	4
				350	30

Диффузное отражение (R) таблеток ППУ измеряли на спектрофотометре СФ-2000 (Санкт-Петербург) относительно холостых образцов, диффузное отражение образцов ксерогеля — на приборе «SPECOL 10» (Karl Zeiss, Jena). Во втором случае максимум поглощения устанавливали по черному стандарту (саже), максимум отражения — по белому стандарту (MgO). Погрешность измерения R не превышала $\pm 0.5\%$. Полученные значения диффузного отражения пересчитывали в функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (F) по уравнению: $F = (1 - R)^2 / 2R$.

Результаты исследований и их обсуждение

Иммобилизация дифенилкарбазона и комплексов металлов на ППУ

Оптимальные условия сорбции дифенилкарбазона и металлокомплексов на ППУ выбирали на основании зависимостей цветометрических характеристик окрашенных образцов от концентрации аналитов в растворе (рис. 1) и от времени сорбции (рис. 2). С увеличением концентрации ДФК и металлов в растворах наиболее резко уменьшалась В-составляющая окраски иммобилизованных на ППУ реагента (рис. 1а) и продуктов комплексообразования (рис. 1б). Цветовой канал В был выбран нами для дальнейших исследований.

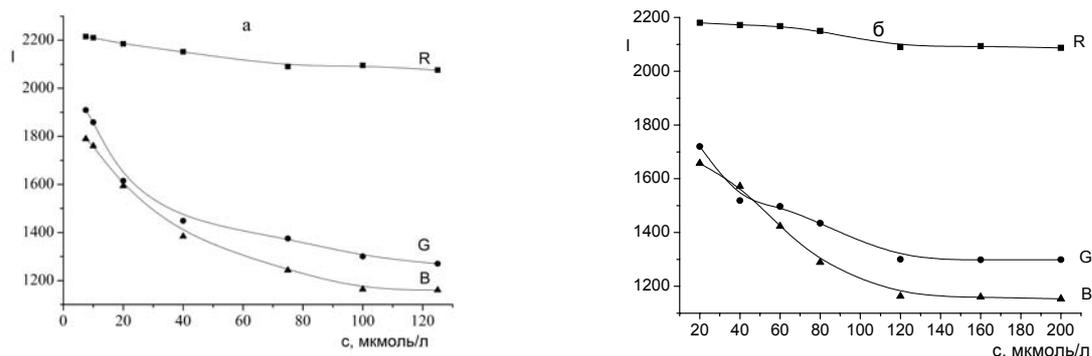


Рис. 1. Зависимости интенсивности R-, G-, В-составляющих окраски иммобилизованных на ППУ 1,5-дифенилкарбазона (а) и его комплекса с Zn(II) (б) от концентрации ДФК (а) и Zn²⁺ (б) в растворах ($\tau=20$ мин).

Кинетические исследования показали (рис. 2), что в оптимальных условиях сорбционное равновесие в системах ДФК-ППУ и М-ДФК-ППУ наступает в течение 15-20 мин. Вид кривой 2 на рис. 2 является характерным для пористых сорбентов и относится по классификации Гильса к S-2 типу. Иммобилизация 1,5-дифенилкарбазона на ППУ привела к значительному батохрому-

ному сдвигу (на 165 нм) максимума полосы поглощения по сравнению с его 1 %-ным водно-спиртовым раствором (рис. 3, табл. 2), что свидетельствует о гидрофобном окружении молекул ДФК в фазе пенополиуретана. Наличие максимума поглощения ДФК в области длин волн 465-550 нм наблюдали в толуоле, в ацетон-гексановом растворе и в 50%-ном водно-спиртовом растворе [16].

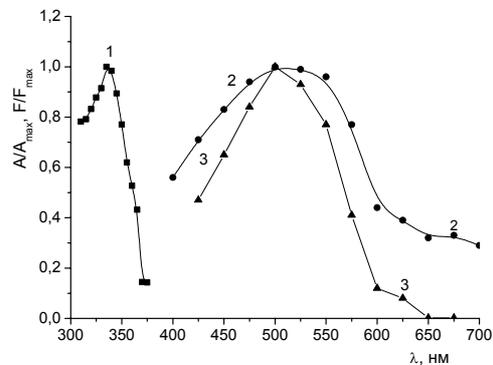
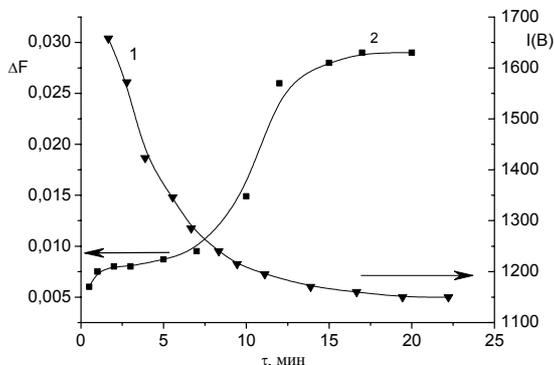


Рис. 2. Зависимости функции Гуревича-Кубелки-Мунка (1) и интенсивности V-составляющей окраски иммобилизованного на ППУ комплекса Cu(II) (2) от времени контакта таблеток ППУ с растворами ДФК (1) и $Cu(NO_3)_2$ (2); $c(ДФК)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(Cu^{2+})=2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, рН 6.

Рис. 3. Нормированные спектры поглощения ДФК в растворе (1) и после иммобилизации в ксерогеле (2) и на ППУ (3)

Таблица 2. Значения длин волн максимального поглощения дифенилкарбазона и металлокомплексов в растворе, на пенополиуретане и ксерогеле

Среда	$\lambda_{max}, \text{нм}$							
	ДФК	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
1%-ый водно-спиртовой раствор*	335	523	515	526	524	520	537	560
ППУ	500	527	525	528	526	538	548	578
Ксерогель	500-525	600	600	650	650	650	600	—

* – данные для растворов уточнены авторами.

Предварительные исследования показали, что ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Hg^{2+} образуют окрашенные комплексы с 1,5-дифенилкарбазоном, иммобилизованным на ППУ. При взаимодействии с растворами солей Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} таблетки меняли окраску с бледно-розовой на ярко-розовую, при взаимодействии с ионами Cu^{2+} и Hg^{2+} — на сиреневую. Более интенсивную окраску сорбатов наблюдали при $pH \geq 6$ (рис. 4), что не противоречит условиям, предлагаемым другими авторами. Так, спектрофотометрическое определение Zn(II) и Cd(II) с ДФК в мицеллярных растворах проводили при рН 7 [3], определение Cu(II) с предварительным концентрированием на микрокристаллическом нафтагене — при рН 6.5-8 [14], концентрирование ионов Hg^{2+} на модифицированном дифенилкарбазоном силикагеле вели в диапазоне рН 6-9 с целью дальнейшего проточно-инжекционного определения с фотометрическим детектированием [12].

Было установлено, что в процессе сорбции металлокомплексов на ППУ повышалась их устойчивость. Например, значение диффузного отражения сиреневых таблеток, извлеченных из раствора $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л Hg^{2+} , не менялось в течение суток, в то время как светопоглощение комплексов Cu(II) и Hg(II) в более концентрированных их растворах снижалось в течение часа в 4,5 и 2 раза соответственно (рис. 5). Для других изученных ионов обесцвечивание растворов наблюдалось в меньшей степени.

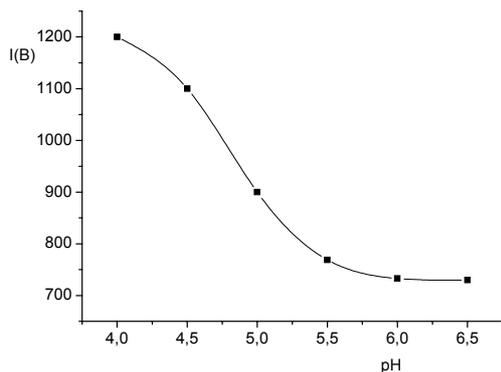


Рис. 4. Зависимость интенсивности составляющей окраски иммобилизованного на ППУ комплекса Hg(II) от pH; $c(\text{Hg}^{2+})=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\tau=15$ мин.

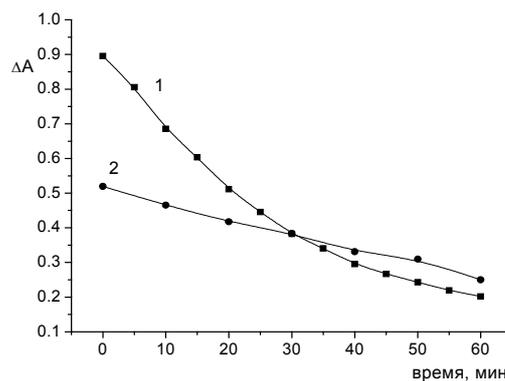


Рис. 5. Зависимость поглощения растворов комплексов меди(II) (1) и ртути(II) (2) с ДФК от времени; pH 6, $c(\text{Cu}^{2+})=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{Hg}^{2+})=5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Иммобилизация дифенилкарбазона и комплексов металлов в ксерогеле

При синтезе ксерогеля было установлено, что на степень удерживания 1,5-дифенилкарбазона в матрице сорбента влияют помимо концентрации катализатора гелеобразования $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, как было показано ранее [22], время и мощность микроволнового излучения. Независимо от исходной концентрации ДФК в реакционной смеси, из синтезированных материалов серий 1 и 2 (табл. 1) вымывалось не более 1% закрепленного модификатора. Более высокую степень удерживания ДФК показал материал 3, который высушивали в процессе синтеза 30 мин при более высокой мощности МВ-излучения (350 Вт); это привело к сужению пор ксерогеля и более прочному удерживанию индикатора в матрице сорбента.

Увеличение концентрации катализатора в два раза привело к повышению относительной насыпной плотности синтезированных материалов 2 и 3 (в отличие от материала 1), что связано с образованием более равномерной структуры ксерогеля (табл. 3). Этот вывод подтвердили результаты исследования структуры ксерогелей методом электронной микроскопии. Фотографии (рис. 6) демонстрируют значительное различие размеров и формы частиц на поверхности материала под номером 1.2, поэтому для дальнейших испытаний были выбраны материалы 2 и 3.

На рис. 3 приведен спектр поглощения дифенилкарбазона, иммобилизованного в ксерогеле. По сравнению с ППУ, спектр более широкий, с размытым максимумом ($\lambda_{\text{max}}=500-525$ нм), но перекрывается со спектром поглощения реагента, иммобилизованного на ППУ. Можно считать, что степень гидрофобности микроокружения молекул ДФК в ксерогеле подобна модифицированному ППУ. Ксерогели не меняли свой цвет, если их хранили в закрытой таре в темном и сухом месте.

Таблица 3. Значения относительной насыпной плотности синтезированных ксерогелей

Ксерогель	Относительная насыпная плотность, г/см
1.2	2.3
2.1	2.7
3.2	2.6

Ксерогели с закрепленным ДФК через 3-5 мин после контакта с водными растворами ряда металлов (Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)) изменяли свой цвет; в результате комплексобразования на поверхности сорбента смещался максимум полосы поглощения в спектре (табл. 1). Спектральные характеристики иммобилизованных комплексов исследованных металлов при их равных концентрациях оказались похожими, значения λ_{max} — близкими, поэтому раздельное определение металлов без продуманных приемов маскирования невозможно. Одна-

ко дифенилкарбазон, иммобилизованный в ксерогеле, можно использовать как твердофазный реагент для определения суммарного содержания тяжелых металлов, но это требует дополнительного исследования.

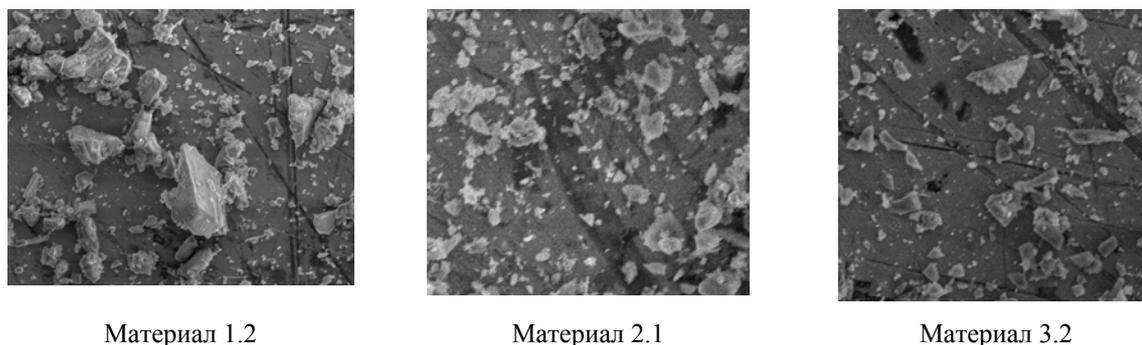


Рис. 6. Электронные микрофотографии ксерогелей с иммобилизованным ДФК (800-кратное увеличение)

Аналитические возможности применения твердофазного реагента, полученного иммобилизацией ДФК на ППУ

Положение максимума полос поглощения иммобилизованных на ППУ металлокомплексов (кроме ртути(II)) отличается незначительно (табл. 2), что позволяет отнести твердофазный реагент ДФК-ППУ к групповым неселективным реагентам. С целью изучения возможности определения суммарного содержания исследуемых металлов с помощью данного реагента выявили диапазоны определяемого содержания и оценили пределы определения металлов тремя методами — методами спектроскопии диффузного отражения (СДО), цветометрии и визуальной колориметрии (табл. 4). Для инструментальных методов оценку предела определения (c_{lim}) проводили по градуировочному графику (рис. 7) согласно рекомендациям IUPAC [25, 27]; в случае портативного фотометра для оценки c_{lim} использовали только начальный линейный участок зависимости яркости цветового канала от концентрации ионов металла в растворе. Предел визуального определения металлов оценивали статистическим методом по цветовой шкале [28]. Значение c_{lim} вычисляли как утроенное стандартное отклонение s_c , экспериментально найденное вблизи искомой концентрации.

Таблица 4. Диапазоны определяемого содержания и значения предела определения ионов металлов с использованием твердофазного реагента ДФК-ППУ

Me ²⁺	c _{lim} , мкмоль/л			Диапазон определяемого содержания, мкмоль/л			ПДК, мг/л [29]
	СДО	Цветометрия	Тест- метод	СДО	Цветометрия	Тест-метод	
Pb ²⁺	89	36	230	100–800	40–560	250–2000	0.01
Cd ²⁺	92	39	310			320–2400	0.001
Co ²⁺	8.4	3.9	10	10–100	5–100	12–120	0.1
Zn ²⁺	17	21	52	20–140	25–120	60–640	1.0
Ni ²⁺	9.2	20	9.5	10–160	25–130	10–100	0.02
Hg ²⁺	0.06	0.10	0.21	0.08–1.4	0.12–1.2	0.25–3.2	0.0005
Cu ²⁺	0.11	0.20	0.23	0.14–1.4	0.22–1.6	0.25–4.0	1.0

Из данных табл. 4 следует, что градуировочные зависимости для определения семи ионов металлов получены в трех различных концентрационных интервалах; практически одинаковые диапазоны определяемого содержания ртути(II) и меди(II) не перекрываются с диапазонами для других металлов ни в одном из методов определения (например, значения c_{lim} для ионов Cu²⁺ и Hg²⁺ в 1000 раз ниже пределов определения ионов Cd²⁺ и Pb²⁺). В связи с этим целесообразно разбить рассматриваемую группу металлов на подгруппы: 1) свинец(II) и кадмий(II), 2) кобальт(II), цинк(II) и никель(II), 3) ртуть(II) и медь(II). Для первых двух подгрупп следует готовить градуировочные растворы, содержащие равные молярные концентрации всех металлов, входящих в указанные подгруппы. Согласно [29, табл. 4], значения ПДК для Hg(II) и Cu(II)

в питьевых водах различаются в 6200 раз (в пересчете на молярную концентрацию), поэтому в исследуемой пробе следует определить вначале содержание меди, а затем пробу сконцентрировать в 100 раз, замаскировать медь тиомочевинной и определить содержание ртути. Данный вариант определения не будет уступать по селективности и пределу определения уже известным методикам с использованием твердофазных реагентов (табл. 5).

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать твердофазный реагент, полученный иммобилизацией ДФК на пенополиуретане, прежде всего для быстрой оценки содержания меди(II) в водных средах, а также ртути(II) после концентрирования пробы.

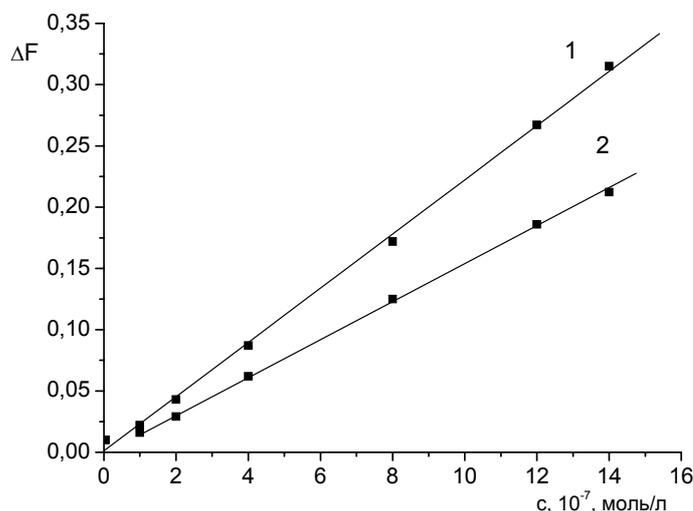


Рис. 7. Градуировочные зависимости для определения ртути(II) (1) и меди(II) (2) методом спектроскопии диффузного отражения с использованием твердофазного реагента ДФК-ППУ; pH 6, $\lambda_{\max}^{\text{Hg}^{2+}} = 578 \text{ нм}$,

$$\lambda_{\max}^{\text{Cu}^{2+}} = 548 \text{ нм}.$$

Таблица 5. Характеристики твердофазных реагентов для определения ртути(II) и меди(II)

Металл	Условия определения	Предел определения, моль/л	Мешающие ионы (кратный молярный избыток)	Источник
Hg(II)	ППУ, модифицированный ДФК, $c(\text{ДФК}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 6	$6 \cdot 10^{-8}$ (СДО) $2 \cdot 10^{-7}$ (тест-метод)	Ni^{2+} , Co^{2+} (120); Zn^{2+} (200); Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (1000)	Наша работа
Hg(II)	Силикагель, модифицированный дитизоном, pH 4.5	$5 \cdot 10^{-7}$	Cu^{2+} , Fe^{3+} (6)	[30]
Hg(II)	О-фенилендиамин, H_2O_2 , тиомочевина, pH 4.5-5.5	$2 \cdot 10^{-7}$	Нет данных	[31]
Hg(II)	Дитизон, диск АВ-17, pH 4.8-5.2	$5 \cdot 10^{-8}$	Au^{3+} (4); Cd^{2+} , Co^{2+} (500); Pb^{2+} , Zn^{2+} (1000)	[32]
Hg(II)	Гетероциклические производные 3 гидроксихромонов	$\sim(1-3) \cdot 10^{-10}$	Ba^{2+}	[33]
Cu(II)	Восстановление молибдофосфорной кислоты тиомочевинной на бумаге, pH 0.6-1.1	$5 \cdot 10^{-7}$	Fe^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$ (1); Cd^{2+} , Co^{2+} (1000); Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} (100)	[34]
Cu(II)	Бумага, модифицированная гидрохиноном, H_2O_2 , 2,2'-дипиридиллом и динитриллом малоновой кислоты, pH 5.4-5.8	$5 \cdot 10^{-7}$ мкг	Нет данных	[35]

Литература

1. E. B. Sandell. Colorimetric determination of traces of metals / E. B. Sandell. – New York.: Interscience Publishers Inc, 3rd Edn, 1959. – 524 p.

2. Czech N. Asymmetrically substituted diphenylcarbazones as chelate formers / N. Czech, B. Friese, F. Umland // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – Vol. 121. – P. 275-279.
3. Derivative spectrophotometry for determination of zinc (II) and cadmium (II) using diphenylcarbazone in presence of Triton X-100 / V. Kaur, A. K. Malik, N. Verma, A. L. J. Rao // *Indian Journal of Chemistry.* – 2007. – Vol. 46A. – P. 1432-1436.
4. Yamada E. Extraction—spectrophotometric determination of cadmium with diphenylcarbazone in the presence of 1,10-phenanthroline / Etsu Yamada, Tooru Kuwamoto, Taitiro Fujinaga // *Anal. Chim. Acta.* – 1982. – Vol. 138. – P. 409-412.
5. Пилипенко А.Т. Исследование системы медь (II) – дифенилкарбазон спектроскопическими методами / А.Т. Пилипенко, Л.Л. Шевченко, В.В. Доманская // *Украинский химический журнал.* – 1983. – Т.49, №4. – С. 339-342.
6. Fouda M.F.R. Thermal and spectroscopic characterization of Mn(II), Fe(II) and Fe(III) diphenylcarbazone complexes / M.F.R. Fouda, R.S. Amin, M. Hassanein // *Thermochemica Acta.* – 1989. – Vol. 145. – P. 281-289.
7. Kinetic method for the determination of trace amounts of copper(II) in water matrices by its catalytic effect on the oxidation of 1,5-diphenylcarbazide / G.A. Crespo, F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 539. – P. 317-325.
8. Java S., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazide / S. Java, T.V. Ramakrishna // *Talanta.* – 1982. – Vol. 29. – P. 619-622.
9. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. – Москва: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
10. Вода. Индикаторные системы / [Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.]. – Москва: ФГУП ВТИИ, 2002. – 266 с.
11. Tian S. Solid-phase extraction of the chromium (III)-diphenylcarbazone complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples / S. Tian, G. Schwedt // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 354. – P. 447-450.
12. Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry / Jing Fan, Yuxia Qin, Cunling Ye [et.al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 150, Issue 2. – P. 343-350.
13. Simultaneous separation and determination of trace amounts of Cd(II) and Cu(II) in environmental samples using novel diphenylcarbazide modified nanoporous silica / A. Bagheria, M. Behbahania, M. Aminia [et. al.] // *Talanta.* – 2012. – Vol. 89. – P. 455-461.
14. Spectrophotometric determination of trace copper after preconcentration with 1,5-diphenylcarbazone on microcrystalline naphthalene / M.R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A.M. Haji Shabahani [et. al.] // *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy.* – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 130-134.
15. Dadfarnia S. Immobilized 1,5-diphenylcarbazone as a complexing agent for on-line trace enrichment and determination of copper by flow injection-atomic absorption spectroscopy / S. Dadfarnia, A. M. Salmanzadeh, A.M. Haji Shabahani // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – Vol. 17. – P. 1434-1438.
16. Запорожец О.А. Определение молибдена иммобилизованным на кремнеземе 1,5-дифенилкарбазоном / О.А. Запорожец, Т.Е. Кеда, Л.Е. Селецкая [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 2000. – Т. 55, №7. С. 708-713.
17. Solid phase reagents based on 1,5-diphenylcarbazone adsorbed on silica gel surface / О.А. Zaporozhets, Т.Е. Keda, L.Е. Tsyukalo, V.V. Sukhan // *Functional materials.* – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 382-385.
18. Дедкова В.П. Определение ванадия(V) и хрома(VI) из одной пробы на одном диске волокнистого ионообменника / В.П. Дедкова, О.П. Швоева, С.Б. Савин // *Журн. аналит. химии.* – 2009. – Т. 64, № 4. – С. 365-368.
19. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов / С.Г. Дмитриенко. – М.: МГУ, 2003. – 33 с.
20. Комплексные соединения в аналитической химии / [Уmland Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.]. – М.: МИР, 1975. – 499 с.
21. Лабораторний практикум з аналітичної хімії / [Бугаевский О.А., Дрозд А.В., Науменко В.А., Юрченко О.І.]. – Х.: ХНУ, 1999. – 139 с.
22. Органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов /

- Ю.В.Холин, С.В. Корнеев, И.В. Христишко [и др]. // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т.3, №1. – С.64-74.
23. Effect of organic content and H₂O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel / R.Daniel, D.R.Azolin, C.C.Moro [et al] // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2004. - V.337. – P.201-206.
24. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 720 с.
25. О применении портативного фотометра для регистрации цвета сорбентов в химическом анализе / Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Д.В. Снежко [и др.] // *Вестн. Харьк. нац. ун-та*. – 2010. – Химия. Вып. 19(42), №932. – С. 208–215.
26. Application of Colorimetry as an Analytical Tool / N. Nikitina, E. Reshetnyak, V. Shevchenko, Y. Zhitnyakovskaya // *Studia UBB Chemia*. – Issue 56 (4). – 2011, P. 265-282.
27. Lloyd A. Currie / Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities// *Pure & Appl. Chem*. 1995. – Vol.67, № 10. – P 1699-1723.
28. Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина и др. // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 1101-1108.
29. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною : ДСанПіН 2.2.4-171-10. – [Чинний від 2010-07-01] / <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi>
30. Zaporozhets O. Determination of Ag (I), Hg (II) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan // *Talanta*. – 1999. – Vol. 50. – P. 865-873.
31. Тест-метод определения ртути на уровне ПДК с использованием пероксидазы, иммобилизованной на бумаге / Т.Н. Шеховцова, С.В. Чернецкая, Н.В. Белкова, И.Ф. Долманова // *Журн. аналит. химии*. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 538-542.
32. Швова О.П. Определение ртути (II) с дитизином методом спектроскопии диффузного отражения на волокнистом анионообменнике / О.П. Швова, В.П. Дедкова, С.Б. Савин // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 590-594.
33. Svehkarev D. Mercury Ions Complexation with a series of heterocyclic derivatives of 3-hydroxychromone: spectral effects and prospects for ultrasensitive Hg²⁺ probing / D. Svehkarev, B. Dereka, A. Doroshenko // *J. Phys. Chem. A*. – 2011. Vol. 115. – P. 4223–4230.
34. Каталитическое тест-определение меди на твердом носителе / Т.Б. Починок, Т.В. Сынова, Т.Н. Шеховцова, З.А. Темердашев // *Журн. аналит. химии*. – 2007. – Т. 62, № 2. – С. 204-207.
35. Определение меди по ее каталитическому действию в реакции окисления гидрохинона пероксидом водовода, проводимой на носителях / Ю.Ю. Петрова, М.К. Беклемешев, Н.А. Бажанова // *Журн. аналит. химии*. – 2000. – Т. 55, № 3. – С. 318-325.

References

1. E. B. Sandell. Colorimetric determination of traces of metals / E. B. Sandell. – New York.: Interscience Publishers Inc, 3rd Edn, 1959. – 524 p.
2. Czech N. Asymmetrically substituted diphenylcarbazones as chelate formers / N. Czech, B. Friese, F. Umland // *Anal. Chim. Acta*. – 1980. – Vol. 121. – P. 275-279.
3. Derivative spectrophotometry for determination of zink (II) and cadmium (II) using diphenylcarbazone in presence of Triton X-100 / V. Kaur, A. K. Malik, N. Verma, A. L. J. Rao // *Indian Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 46A. – P. 1432-1436.
4. Yamada E. Extraction—spectrophotometric determination of cadmium with diphenylcarbazone in the presence of 1,10-phenanthroline / Etsu Yamada, Tooru Kuwamoto, Taitiro Fujinaga // *Anal. Chim. Acta*. – 1982. – Vol. 138. – P. 409-412.
5. Pilipenko A.T. Issledovanie sistemy' med' (II) - difenilkarbazon spektroskopicheskimi metodami / A.T. Pilipenko, L.L. Shevchenko, V.V. Domanskaya // *Ukrainskiy himicheskiy jurnal*. – 1983. - Т.49, №4. - S. 339-342. [in Russian]
6. Fouda M.F.R. Thermal and spectroscopic characterization of Mn(II), Fe(II) and Fe(III) diphenylcarbazone complexes / M.F.R. Fouda, R.S. Amin, M. Hassanein // *Thermochimica Acta*. – 1989. – Vol. 145. – P. 281-289.

7. Kinetic method for the determination of trace amounts of copper(II) in water matrices by its catalytic effect on the oxidation of 1,5-diphenylcarbazine / G.A. Crespo, F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 539. – P. 317-325.
8. Java S., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazine / S. Java, T.V. Ramakrishna // *Talanta.* – 1982. – Vol. 29. – P. 619-622.
9. Zolotov YU.A. Himicheskie test-metody' analiza / Zolotov YU.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. - Moskva: Editorial URSS, 2002. - 304 s. [in Russian]
10. Voda. Indikatory'e sistemy' / [Ostrovskaya V.M., Zaporozec O.A., Budnikov G.K., Chernavskaya N.M.]. - Moskva: FGUP VTII, 2002. - 266 s. [in Russian]
11. Tian S. Solid-phase extraction of the chromium (III)-diphenylcarbazone complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples / S. Tian, G. Schwedt // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 354. – P. 447-450.
12. Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry / Jing Fan, Yuxia Qin, Cunling Ye [et.al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 150, Issue 2. – P. 343-350.
13. Simultaneous separation and determination of trace amounts of Cd(II) and Cu(II) in environmental samples using novel diphenylcarbazine modified nanoporous silica / A. Bagheria, M. Behbahania, M. Aminia [et. al.] // *Talanta.* – 2012. – Vol. 89. – P. 455-461.
14. Spectrophotometric determination of trace copper after preconcentration with 1,5-diphenylcarbazone on microcrystalline naphthalene / M.R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A.M. Haji Shabahani [et. al.] // *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy.* – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 130-134.
15. Dadfarnia S. Immobilized 1,5-diphenylcarbazone as a complexing agent for on-line trace enrichment and determination of copper by flow injection-atomic absorption spectroscopy / S. Dadfarnia, A. M. Salmanzadeh, A.M. Haji Shabahani // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – Vol. 17. – P. 1434-1438.
16. Zaporozhets O.A. Opredelenie molibdena immobilizovanny'm na kremnezeme 1,5-difenilkarbazonom / O.A. Zaporozhets, T.E. Keda, L.E. Seleckaya [i dr.] // *Jurnal analiticheskoy himii.* - 2000. - T. 55, №7. S. 708-713. [in Russian]
17. Solid phase reagents based on 1,5-diphenylcarbazone adsorbed on silica gel surface / O.A. Zaporozhets, T.E. Keda, L.E. Tsyukalo, V.V. Sukhan // *Functional materials.* – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 382-385.
18. Dedkova V.P. Opredelenie vanadiya(V) i hroma(VI) iz odnoy probe' na odnom diske voloknistogo ionoobmennika / V.P. Dedkova, O.P. Shvoeva, S.B. Savin // *Jurn. analit. himii.* - 2009. - T. 64, № 4. - S. 365-368.
19. Dmitrienko S.G. Sorbcionno-fotometricheskie i test-metody' analiza s primeneniem penopolimuretanov / S.G. Dmitrienko. - M.: MGU, 2003. - 33 s. [in Russian]
20. Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern / [F. Umland, A. Yanssen, D. Thierig, G. Wunsch]. – Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1971.
21. Laboratorniy praktikum z analitichnoi` himii` / [Bugayevskiy O.A., Drozd A.V., Naumenko V.A., Yurchenko O.I.]. - H.: HNU, 1999. - 139 s. [in Ukrainian]
22. Organo-kremnezemny'e materialy' s immobilizovanny'mi ksilenolovy'm oranjevy'm i kal'ceinom: poluchenie, fiziko-himicheskie svoystva, obnaruzhenie ionov metal lov / Yu.V.Kholin, S.V. Korneev, I.V. Khristenko [i dr.]. // *Metody' i ob'ekty' himicheskogo analiza.* - 2008. - T.3, №1. - S.64-74. [in Russian]
23. Effect of organic content and H₂O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel / R.Daniel, D.R.Azolin, C.C.Moro [et al] // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2004. - V.337. – P.201-206.
24. Voskresenskiy P.I. Tehnika laboratorny'h rabot. - M.: Himiya, 1973. - 720 s. [in Russian]
25. O primeneni portativnogo fotometra dlya registracii cveta sorbentov v himicheskom analize / E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, D.V. Snejko [i dr.] // *Vestn. Har'k. nac. un-ta.* -2010. - Himiya. Vy'p. 19(42), №932. - S. 208-215. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010_2/25.pdf] [in Russian]

26. Application of Colorimetry as an Analytical Tool / N. Nikitina, E. Reshetnyak, V. Shevchenko, Y. Zhitnyakovskaya // *Studia UBB Chemia*. – Issue 56 (4). – 2011, P. 265-282.
27. Lloyd A. Currie / Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities// *Pure & Appl. Chem.* 1995. – Vol.67, № 10. – P 1699-1723.
28. Test-metod opredeleniya summy' metallov indikatornoy bumagoy i ego metrologicheskie harakteristiki / V.M. Ostrovskaya, E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina i dr. // *Jurn. analit. himii.* - 2004. - T. 59, № 10. - S. 1101-1108. [in Russian]
29. Gi'gi'e"ni'chni' vimogi do vodi pitnoi', priznachenoi` dlya spojivannya lyudinoyu : DSanPi'N 2.2.4-171-10. - [CHinniy vi'd 2010-07-01] / <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi> [in Ukrainian]
30. Zaporozhets O. Determination of Ag (I), Hg (II) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan // *Talanta*. – 1999. – Vol. 50. – P. 865-873.
31. Test-metod opredeleniya rtuti na urovne PDK s ispol'zovaniem peroksidazy', immobilizovanoj na bumage / T.N. Shehovcova, S.V. Cherneckaya, N.V. Belkova, I.F. Dolmanova // *Jurn. analit. himii.* - 1995. - T. 50, № 5. - S. 538-542. [in Russian]
32. Shvoeva O.P. Opredelenie rtuti (II) s ditizonom metodom spektroskopii diffuznogo otrajeniya na voloknistom anionoobmennike / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savin // *Jurn. analit. himii.* - 2003. - T. 58, № 6. - S. 590-594. [in Russian]
33. Svechkarev D. Mercury Ions Complexation with a series of heterocyclic derivatives of 3-hydroxychromone: spectral effects and prospects for ultrasensitive Hg²⁺ probing / D. Svechkarev, B. Dereka, A. Doroshenko // *J. Phys. Chem. A*. – 2011. Vol. 115. – P. 4223–4230.
34. Kataliticheskoe test-opredelenie medi na tverdom nositele / T.B. Pochinok, T.V. Sy'nkova, T.N. Shehovtsova, Z.A. Temerdashev // *Jurn. analit. himii.* - 2007. - T. 62, № 2. - S. 204-207. [in Russian]
35. Opredelenie medi po ee kataliticheskomu deystviyu v reakcii okisleniya gidrohinona peroksidom vodovoda, provodimoy na nositelyah / Yu.Yu. Petrova, M.K. Beklemeshev, N.A. Bajanova // *Jurn. analit. himii.* - 2000. - T. 55, № 3. - S. 318-325. [in Russian]

Поступила в редакцию 15 июня 2012 г.

Н. О. Нікітіна, О. О. Решетняк, І. В. Христенко, Ю. В. Холін, Я. А. Бондаренко, В. М. Шевченко, В. В. Хулап. Твердофазні аналітичні реагенти на основі дифенілкарбазону.

Вивчено можливість застосування твердофазних аналітичних реагентів на основі іммобілізованого на пінополіуретані та в ксерогелі 1,5-дифенілкарбазону для комбінованих спектроскопічних та візуально-тестових методів визначення Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II). Оптимізовано умови синтезу модифікованого ксерогеля, що відрізняється рівномірною структурою та високим ступенем утримування реагенту, твердофазний реагент можна використовувати для визначення сумарного вмісту важких металів у водах. Встановлено, що при іммобілізації металокомплексів на пінополіуретані підвищується їхня стійкість у порівнянні з водними розчинами. Оцінено метрологічні характеристики визначення вивчених металів методами спектроскопії дифузного відбиття, колірметрії та візуального тестування. Концентраційні діапазони визначення металів, що значною мірою відрізняються, з використанням твердофазного реагентуДФК-ППУ дозволяють рекомендувати реагент для швидкого оцінювання вмісту міді(II) в питних водах, а також ртуті(II) після концентрування зразка.

Ключові слова: 1,5-дифенілкарбазон, пінополіуретан, ксерогель, іони металів.

N. A. Nikitina, E. A. Reshetnyak, I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin, Ya. A. Bondarenko, V. N. Schevchenko, V. V. Khulap. Solid-phase analytical reagents based on 1,5-diphenylcarbazon.

The possibility of use of the solid-phase analytical reagents based on 1,5- diphenylcarbazon immobilized on polyurethane foam and xerogel for the combined spectroscopic and visual-test determination of Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II) has been studied. The conditions of modified xerogel synthesis were optimized. The material obtained is characterized by the uniform structure and high degree of retention of reagents. The

solid-phase reagent can be used for the determination of the total content of heavy metals in water. The immobilization of metal complexes on polyurethane foam increases their stability compared to aqueous solutions. The metrological characteristics of the determination of studied metals were evaluated by the diffuse reflectance spectroscopy, colorimetry, and visual colorimetry. Significantly different concentration ranges of metals determined with the use of the solid-phase reagent DFK-PUF allow to recommend it for the rapid evaluation of the copper(II) content in drinking water, as well as mercury(II) after sample concentration.

Key words: 1,5-diphenylcarbazon, polyurethane foam, xerogel, metal ions.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).