

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Мосендз Анастасія Олександрівна

УДК 543.632.52:[543.054.42+543.544.054.9+544.723](043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ АЛЬДЕГІДІВ
НА ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНИХ ПОКРИТТЯХ
З ХРОМАТОГРАФІЧНИМ ВИЗНАЧЕННЯМ**

102 – ХІМІЯ

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

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

(Мосендз А.О.)

Науковий керівник

Зуй Марина Федорівна,

кандидат хімічних наук, доцент

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Мосендз А.О. Твердофазна мікроекстракція альдегідів на органокремнеземних покриттях з хроматографічним визначенням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – ХІМІЯ (10 – Природничі науки). – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2025.

Дана робота стосується розробки методик визначення альдегідів, які присутні в широкому колі реальних об'єктів, від природних вод і напоїв та продуктів харчування, до біологічних зразків, і які зазвичай знаходяться в мікрокількостях. Альдегіди можуть виступати як важливими компонентами, що визначають аромати напоїв, біомаркерами, що вказують на окисний стрес, на хвороби серцево-судинної, ендокринної, імунної систем або виступати як органічні екотоксиканти. Таке широке коло об'єктів робить важливим розробку нових методів визначення окремих альдегідів і їх сумішей в різних зразках, наприклад, в біологічних рідинах: плазмі крові, сечі, в природних водах і повітрі, в харчових продуктах і добавках, безалкогольних напоях з метою підвищення чутливості і селективності, спрощення проведення хімічного аналізу. В даній роботі розроблені нові ефективні і прості методи визначення ароматичних альдегідів в безалкогольних напоях та діальдегідів в біологічних рідинах.

Відділення аналітів від матриці зразку як правило реалізується на етапі пробопідготовки, і враховуючи низькі рівні концентрації альдегідів в реальних зразках, використання методів мікроекстракції є найбільш доцільним. Методи мікроекстракції мають загальний підхід – відбувається вилучення компонентів у невеликі кількості розчинників чи сорбентів – на рівні 1-10 мл, мкл, мг чи навіть мкг. В даній роботі було віддано перевагу варіанту твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ), яка полягає в сорбції (залежно від матеріалу покриття – адсорбція на поверхні чи абсорбція в глибину) визначуваних сполук в тонкий шар покриття.

Було досліджено мікроекстракцію ароматичних альдегідів, діальдегідів на комерційно доступних покриттях. Також були отримані методом золь-гель синтезу нові органокремнеземні покриття, модифіковані силоксанами з різними функціональними групами. Досліджено сорбційні властивості синтезованих покриттів (адсорбцію та абсорбцію речовин), вивчено вплив органічних розчинників на стійкість покриттів, показано вплив різних чинників: часу, висолювача, рН, об'єму розчину на ефективність вилучення альдегідів у їх дериватизованій формі з О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)гідроксиламіном (ПФБГА), наведено можливий зв'язок вилучення аналітів на синтезовані покриття з величинами коефіцієнтів гідрофобності цих сполук.

Для одержання аналітичного відгуку безпосереднє вимірювання аналітів для одержання аналітичного відгуку за розробленими методиками проводили з використанням рідинної хроматографії та газової хроматографії. У проміжних дослідженнях сорбції на синтезованих покриттях було використано спектрофотометрію, що дозволило більш ефективно оптимізувати умови проведення мікроекстракції. Було проведено дослідження сорбції спершу «модельних сполук» - барвників різної полярності, переважно 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану І), як сполуки подібної за будовою до дериватизованих альдегідів, але сорбція яких не ускладнена проходженням реакції дериватизації. Після цього було досліджено сорбцію альдегідів у їх дериватизованій формі, розроблено методику їх визначення на синтезованих покриттях. Було оцінено перспективи подальшого використання синтезованих покриттів при виготовленні волокон для класичної твердофазної мікроекстракції і для мікроекстракції на покриттях на якірцях магнітної мішалки. Відомі комерційні покриття для мікроекстракції мають обмежений вибір, тому синтез і застосування нових покриттів з метою використання для твердофазної мікроекстракції залишаються важливими і перспективними.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, встановлено мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У першому розділі розглянуті основні принципи методу твердофазної мікроекстракції, різновиди методу, більш детально охарактеризовано найбільш поширений метод – волоконну твердофазну мікроекстракцію, принцип дії якої полягає в сорбції аналітів на полімерне покриття, нанесене на тонке металеве або кремнеземне волокно, яке знаходиться всередині голки спеціального пристрою для мікроекстракції, дуже схоже на мікрошприц для газової хроматографії. Показано можливості методу волоконної твердофазної мікроекстракції для сорбції аналітів різної природи, наведено комерційні типи покриттів. Охарактеризовано і інший метод твердофазної мікроекстракції, а саме мікроекстракцію на покриттях на якірцях магнітних мішалок, що також є комерційними. Описано переваги і недоліки даних методів пробопідготовки, що широко використовують як для концентрування аналітів зі зразків, так і для очистки зразків і відділення аналітів від складної матриці. В роботі вказано на необхідність пошуку нових сорбційних покриттів полімерної органічної і органокремнеземної природи, які можна було б використовувати для сорбції гідрофобних і гідрофільних аналітів.

В роботі детально описано метод золь-гель синтезу, який використовують для синтезу нових органокремнеземних покриттів. Наведено складові синтезу – основний полімер - ПДМС з кінцевими ОН-групами, базовий прекурсор – метилтриметоксисилан, метилтриетоксисилан, інші прекурсори, наприклад, титан-ізопропоксид, амінопропілтриетоксисилан, каталізатор, порогени, органічні розчинники. Розглянуто, з якою метою використовують різні прекурсори, як впливає на морфологію покриттів рН середовища, додавання розчинників, порогенів, каталізаторів, температура висушування. Описано методи нанесення покриттів, відомі в літературі.

В першому розділі розглянуто також властивості альдегідів, деякі з них є біомаркерами окисного стресу, різних важких хвороб, і за їх вмістом в біологічних рідинах можна контролювати рівень захворювань. З іншого боку карбонільні сполуки – відомі екотоксиканти, вони є причиною смогів в повітрі великих міст і промислових зонах, альдегіди є відомими забрудниками

приміщень, можуть викликати алергію і шкіряні подразнення. Ці дані вказують на важливість пошуку нових високоефективних методів пробопідготовки і визначення альдегідів, адже хімічний аналіз карбонільних сполук в реальних зразках є непростю задачею, це пов'язано з їх низьким вмістом в зразках, високою реакційною здатністю, леткістю, значною полярністю.

У **другому розділі** наведено реактиви, які використовували в роботі, описано методики приготування розчинів, що були використані в ході проведення досліджень. Наведено органічні розчинники та використане обладнання для проведення мікроекстракції, умови вимірювання аналітичного сигналу. Також в даному розділі наведено детальний опис синтезу, нанесення, висушування нових органокремнеземних покриттів на якірці магнітної мішалки та на скельця як тонкі плівки, які були досліджені і застосовані в подальшій роботі.

У **третьому розділі** головна увага прикута до оптимізації методу волоконної твердофазної мікроекстракції ароматичних альдегідів, а саме бензальдегіду, 2-фуральдегіду, 2,4-диметилбензальдегіду, 4-метоксибензальдегіду і діальдегідів малондіальдегіду, гліоксалу, метилгліоксалу у формі дериватів з використанням комерційних волокон з полідиметилсилоксан/дивінілбензолним (ПДМС/ДВБ) покриттям. Були оптимізовані наступні параметри дериватизації з О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)-гидроксиламіном - рН, тривалість дериватизації, надлишок дериватизуючого агента, і параметри твердофазної мікроекстракції – температура, тривалість сорбції, концентрація висолювача натрій хлориду. Показано, що для дериватизації досліджуваних карбонільних сполук необхідний п'яти- або десятикратний мольний надлишок дериватизуючого реагенту по відношенню до альдегідів, дериватизація відбувається найбільш повно у водному розчині найбільш повно при рН 4 впродовж 20 хв. Щодо процесу сорбційного вилучення, то досліджували твердофазну мікроекстракцію аналітів в парофазному варіанті. При цьому оптимальною є підвищена температура 60°C– 80°C, тривалість сорбції 30 хв і додавання висолювача натрій хлориду.

Мікроекстракція відбувалася послідовно після проведення дериватизації в розчині. Відмінності у твердофазній мікроекстракції ароматичних альдегідів і діальдегідів стосуються в першу чергу різної температури сорбційного вилучення і різного вмісту висолювача у водному розчині аналітів, що пов'язано з природою аналітів, оскільки деривати діальдегідів є менш леткими і легше витісняються з ПДМС/ДВБ покриття, тому мають трохи нижче вилучення порівняно з ароматичними альдегідами. Розраховані кількісні характеристики твердофазної мікроекстракції альдегідів – рівняння градууювальних графіків, лінійні діапазони концентрацій, межі виявлення за 3s-критерієм, межі визначення, ступені вилучення і коефіцієнти концентрування. Дієвість розроблених методик ТФМЕ у поєднанні з газовою хроматографією підтверджена результатами аналізу реальних зразків чаю і кави – при визначенні фурфуралу і бензальдегіду, результатами аналізу модельного розчину плазми крові – при визначенні діальдегідів. Розроблені методики мають перевагу у простоті виконання, відповідності вимогам «зеленої хімії»: відсутності застосування токсичних органічних розчинників, використанні малих кількостей зразків і реактивів, уникненні впливу складної матриці біологічних та інших реальних зразків, легкості поєднанні з хроматографічним аналізом.

У **четвертому розділі** описано процес отримання сорбційних покриттів з використанням золь-гель синтезу і охарактеризовано нові покриття за допомогою різних фізичних методів. В роботі синтезовано і досліджено органокремнеземні полімерні покриття на скляних пластинках та на якірцях магнітних мішалок, для їх використання у різних варіантах твердофазної мікроекстракції. Підібрано оптимальний склад та умови проведення золь-гель синтезу органокремнеземних покриттів, умови їх нанесення у вигляді тонких плівок на якірці магнітної мішалки. Отримано покриття на основі полідиметилсилоксану на якірцях з додаванням ізопропоксиду титану, біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну та N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилану. Також синтезовано ПДМС покриття, модифіковані амінопропільними, ціанопропільними і фенільними групами.

Проаналізовано вплив різних прекурсорів, рН-середовища, розчинників на однорідність і рівномірність, стійкість покриття при обертанні в розчині.

Досліджено морфологію покриттів, показано, що більш рівномірні і стійкі покриття утворювалися при додаванні титан ізопропоксиду, біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну та N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилану. Прекурсори феніл-триетоксисилан, амінопропілтриетоксисилан, ціанопропілтриетоксисилан застосовували для одержання покриттів з певними функціональними групами, що підвищують селективність вилучення аналітів різної природи.

Методом ІЧ-спектроскопії в режимі порушеного повного внутрішнього відбиття доведено наявність хімічно зв'язаних з групами органокремнеземної сітки фенільних груп, ціано-груп, і атомів титану. Також показано наявність на спектрах смуг груп Si-CH₃, Si-O-Si та Si-O-R характерних для ПДМС і метилтриметоксисилану.

Синтезовані плівки охарактеризовано як гідрофобні з кутом змочування в межах 99 – 106°, що вказує на можливість сорбції на них органічних сполук гідрофобної природи. Досліджено набухання синтезованих плівок в органічних розчинниках метанолі, ацетонітрилі, етилацетаті і гексані, показано, в гексані плівки набухають і руйнуються, в полярних розчинниках і водних розчинах плівки є достатньо стійкими.

У **п'ятому розділі** розроблений метод твердофазної мікроекстракції з використанням якірців магнітної мішалки з синтезованим органокремнеземним покриттям, модифікованим фенільними групами успішно застосований для сорбції модельної речовини азобарвника Судану I у поєднанні з ВЕРХ/УФ визначенням після десорбції ацетонітрилом. Апробація методу проведена при аналізі спецій на вміст Судану I.

Також розроблений метод твердофазної мікроекстракції із застосуванням якірців магнітної мішалки з нанесеним ПДМС покриттям з введеними амінопропільними групами для сорбції і наступного ГХ/ПІД визначення альдегідів у формі ПФБГА дериватів. Розраховані кількісні характеристики

розроблених методів – інтервали лінійності визначуваних концентрацій, межі виявлення і межі кількісного визначення, рівняння градувальних графіків, ступінь повернення і відносне стандартне відхилення, а також ступені вилучення і коефіцієнти концентрування. Методики є простими, перевагою методик є використання малих кількостей органічних розчинників і реальних зразків – на рівні 1- 4 мл, відсутність застосування токсичних хлорвмісних розчинників, дієвість розроблених методик підтверджена результатами аналізу, методом «введено-знайдено».

Аналізуючи літературні і отримані в роботі дані, показано, що розроблені методи визначення альдегідів і азобарвнику 1-фенілазо-2-нафтолу із застосуванням комерційних і синтезованих органокремнеземних покриттів методом твердофазної мікроекстракції за хіміко-аналітичними характеристиками дозволяють визначати ключові аналіти в об'єктах аналізу зі складною матрицею. Розроблені методики можуть знайти використання як при проведенні навчального процесу в хімічних лабораторіях університетів, так і при аналізі біологічних зразків, природних вод, безалкогольних напоїв, харчових добавок у аналітичних лабораторіях.

Ключові слова: пробопідготовка, мікроекстракція, твердофазна мікроекстракція, сорбція, адсорбція, абсорбція, золь-гель синтез, покриття, тонкі плівки, альдегіди, хроматографія, спектрофотометрія, ІЧ спектроскопія, коефіцієнт гідрофобності, полідиметилсилоксан.

SUMMARY

This work includes the development of the methods for determination of aldehydes, which are present in the wide variety of objects, ranging from natural water, beverages and food products to biological samples, and which are present in trace amounts. Aldehydes can serve as major aroma components of beverages, as biomarkers of oxidative stress, cardiovascular, endocrine, and immune systems diseases, or to be organic eco-toxicants. Such wide range makes it very important to develop new methods for determination of specific individual aldehydes and their

mixtures in different types of samples, for example, in biological fluids (serum, blood, urine), natural waters and in the air, food and dietary supplements, soft drinks, in order to increase sensitivity and selectivity, and to simplify the procedure of the analysis. In this work new effective methods for determination of aromatic aldehydes in non-alcoholic drinks and dialdehydes in biological fluids.

The separation of the analytes from the matrix is usually done at the sample preparation stage, so considering low concentrations of the aldehydes in the real world objects, the microextraction techniques are preferable. The methods of microextraction have one main attribute – the extraction of the analytes are conducted into the small volume of solvent of sorbent (about 1-10 ml, mg or even μl , μg). In this work the solid-phase microextraction method was used as most suitable, the method requires sorption of the analytes (adsorption onto the surface or absorption into the material depending on the material type) with thin layer of coating.

The microextraction of aromatic aldehydes and dialdehydes was studied using the commercially available coatings. Also, new organosilica coatings modified with siloxanes with different functional groups were obtained by sol-gel synthesis. The sorption properties (adsorption and absorption) on the synthesized coatings were studied, exploring the effects of sorption time, salting-out additives concentration, pH, volumes of solvents on the extraction of aldehyde derivatives with O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)-hydroxylamine. A possible correlation between the extraction of analytes and the values of the hydrophobicity coefficients of these compounds was suggested.

In order to have the analytical signal, the detection of the analytes in the final developed methods was done by liquid chromatography and gas chromatography. Meanwhile the experiments during the coatings characteristics study included spectrophotometry, as it was more convenient for the optimization of microextraction conditions. First, the model compounds were used for the sorption, i.e. dyes with different hydrophobicity, like 1-phenylazo-2-naphthol, as it gave the possibility to study sorption without the influence of derivatization reaction conditions. Then, the sorption of the aldehydes after derivatization was studied, and the method for their

determination with sample preparation using synthesized coating was developed. Also the possibility of further use of coating for the classical solid-phase microextraction fibers were investigated. The present commercially available coatings are limited in coating types range, so the synthesis and application of the new coatings for solid-phase microextraction are important and promising.

The **introduction** provides a relevance of the chosen topic, establishes the purpose and objectives of the study, and defines the scientific novelty and practical significance of the obtained results.

The first chapter describes the main principals of the solid-phase microextraction method (SPME), the classification by the way it can be conducted, and characterizes in details the most common type – classical SPME on fiber, the main idea of which is to perform sorption onto the thin layer of polymeric coating on the metal wire or silica fiber, which is hidden inside the needle of special holder for SPME, similar to the micro-syringe for the gas chromatography. The abilities of the SPME on the fiber for extraction of analytes with different properties were shown, and the commercially available types of coating were described. The other SPME types were characterized, including stir bar sorption extraction (SBSE), with coated stir bars available commercially. The advantages and disadvantages of these methods were described, as the method are widely used for the pre-concentration of analytes and their separation from the sample matrix. The work indicates the necessity to search for new polymeric organosilica coatings that could be used for the sorption of hydrophobic and hydrophilic analytes.

The work describes the sol-gel method that was used for the synthesis of new organosilica coatings. The components for the synthesis includes the main polymer – OH-terminated PDMS, the sol-gel precursors – methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, other precursors like titanium isopropoxide, aminopropyltriethoxysilane, catalyst, porogens, organic solvents. The purpose of different precursors was investigated, the effect of pH, solvents, catalysts and the drying temperature on the morphology of the coating. The coating techniques known in the literature were described.

The first section also presents the properties of aldehydes, some of which are biomarkers of oxidative stress and various serious diseases, so their content in biological fluids can be used to monitor the progression of diseases. On the other hand, carbonyl compounds are known as eco-toxicants, they cause smog in the air of large cities and industrial areas, moreover aldehydes are known indoor pollutants, that can cause allergies and skin irritation. The data shown indicate the importance of development of new highly efficient methods for sample preparation and determination of aldehydes, because the analysis of carbonyl compounds in real samples is hard task due to their low content in samples, high reactivity, volatility, and significant polarity.

The second chapter provides the list of the reagent used, describes the methods of solution preparation used in the research. Solvents and equipment used for microextraction, conditions for measuring the analytical signal are presented. Also, this section provides a detailed description of the synthesis and application of new organosilicon coatings on the stir bars, which were characterized and used in further work.

The third chapter is about the optimization of the on fiber SPME for sorption of aromatic aldehydes, i.e. benzaldehyde, 2-furaldehyde, 2,4-methybenzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde; and dialdehydes, i.e. malondialdehyde, glyoxal and methylglyoxal if form of their derivatives with O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)-hydroxylamine by using commercially available coating co-polymer of polydimethylsiloxane-divinylbenzol (PDMS/DVB). The optimal conditions during the derivatization were chosen, i.e. pH, derivatization time, the reagent amount, as well as the conditions of SPME, i.e. sorption time, temperature, concentration of salting-out agent. It was shown that for derivatization of the studied carbonyl compounds, a minimum of three, or preferably tenfold molar excess of the derivatizing reagent is required compared to concentration of the analysed aldehydes, then the derivatization occurs in an aqueous solution at pH 4 for 20 min. As for the sorption process, headspace-SPME was conducted. In this case, the optimal conditions include an elevated temperature of 60°C– 80°C, a sorption duration of 30 min and the addition of

a salting-out agent (sodium chloride). Microextraction was performed after derivatization in solution. It should be noted that the differences in solid-phase microextraction of aromatic aldehydes and dialdehydes were different optimal temperature and the amount of salting-out agent in the aqueous solution of analytes. This is due to the nature of the analytes, since dialdehyde derivatives are less volatile and are more easily displaced from the PDMS/DVB coating, therefore they have a slightly lower recovery compared to aromatic aldehydes. The quantitative characteristics of SPME of aldehydes were calculated – calibration curve equations, limits of detection according to the 3s-criterion, limits of quantification, recovery rates and concentration coefficients. The effectiveness of the developed SPME methods in combination with gas chromatography was confirmed by the results of the analysis of real samples of tea and coffee for the determination of furfural and benzaldehyde, and the analysis of model serum solution for the determination of dialdehydes. The developed methods have the advantage of simplicity of use, meeting the requirements of “green chemistry”: the absence of toxic organic solvents, the small amounts of samples and reagents, no influence of a complex matrix of biological and other real samples, and easy coupling with chromatographic analysis.

The fourth chapter describes the synthesis of coatings for sorption using sol-gel synthesis and characterization of these new coatings by different methods. The new organosilica coatings were synthesized onto the glass plates and glass-encapsulated stir bars and studied for their use in the solid-phase microextraction of different types. The optimal composition of mixture for sol-gel synthesis and the coating process parameters were chosen for obtaining thin films on the stir bars. The resulting coatings were based on the polydimethylpolysiloxane (PDMS) with the addition of titanium isopropoxide, bis-(trimethoxysililpropyl)amine and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilane. Also the PDMS-based coatings with the precursors containing aminopropyl-, cyanopropyl-, phenyl- groups were synthesized.

The influence of various precursors, pH environment, and solvents on the homogeneity and uniformity, and stability of the coating during rotation in solution, was analyzed.

The morphology of the coatings was studied, and it was shown that more uniform and stable coatings were formed upon addition of titanium isopropoxide, bis-(trimethoxysilylpropyl)amine and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilane. The precursors phenyl-triethoxysilane, aminopropyltriethoxysilane, and cyanopropyl-triethoxysilane were used to obtain the coating with certain functional groups that may increase the selectivity of extraction of analytes with different properties.

Attenuated total reflectance infra-red spectroscopy (IR spectroscopy) was used to prove the presence of the covalently bonded phenyl-, cyanopropyl- groups and titanium in the polymer coating. The bands corresponding to the Si-CH₃, Si-O-Si and Si-O-R groups were present, that is characteristic for PDMS and methyltrimethoxysilane.

The synthesized films were characterized as hydrophobic with a contact angle within 95 – 105°, which indicates the possibility of sorption of hydrophobic organic compounds. The swelling of the synthesized films in organic solvents, i.e. methanol, acetonitrile, ethyl acetate and hexane, was studied, and it was shown that in the hexane the coatings swell that can lead to destruction of the coating, when in the polar solvents the coatings are quite stable.

In **the fifth section**, a method of SPME, specifically SBSE, using stir-bars with a synthesized organosilica coating with phenyl groups was developed and successfully applied for the sorption of the model substance azo dye Sudan I in combination with HPLC/UV determination after desorption with acetonitrile. The method was validated for analysis of the content of Sudan I in spices.

A method of SBSE with a PDMS coating with aminopropyl groups for sorption and further GC/FID determination of aldehydes in the form of PFBHA derivatives was also developed. The quantitative characteristics of the developed methods were calculated, i.e. linear range, detection and quantification limits, calibration curve equations, relative recovery and relative standard deviation, as well as recovery rates and concentration coefficients. The methods are simple, the advantage of the methods are the use of small amounts of organic solvents and samples (about 1 – 4 ml), no toxic chlorine-containing solvents usage. The validity of the developed methods was confirmed by the results of analysis by the standard additive method.

The analysis of the literature and the data obtained in this work shows that the developed methods for the determination of aldehydes and the azo dye 1-phenylazo-2-naphthol using commercial and synthesized organosilica coatings by solid-phase microextraction by chemical and analytical characteristics allow the determination of key analytes in objects of analysis with a complex matrix. The developed methods can be used both in the educational process in chemical laboratories of universities and in the analysis of biological samples, natural waters, soft drinks, and food additives in analytical laboratories.

Keywords: sample preparation, microextraction, solid-phase microextraction, sorption, adsorption, absorption, sol-gel synthesis, coatings, thin films, aldehydes, chromatography, spectrophotometry, IR spectroscopy, hydrophobicity coefficient, polydimethylsiloxane.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

Статті у періодичних наукових виданнях (Web of Science та Scopus):

1. **Mosendz A.**, Levchuk V. and Zui M. Derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography for determination of dialdehydes — biomarkers of oxidative stress. *Toxicological & Environmental Chemistry*. **2024**. 106(1–10), 168–181. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109>

Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення оптимізації та аналізу, написання статті.

Статті у наукових фахових виданнях України (з переліку МОН України):

2. **Мосендз А.**, Зуй М. Порівняння дериватизації і твердофазної мікроекстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів для ГХ/ПД визначення у водних зразках. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*, **2024**. 59(1), 19–25. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).3)

Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення дослідження, написання статті.

3. **Mosendz A.**, Zui M. Impact of sol mixture composition on organosilica coatings formation on glass substrates. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. **2025**. 16(1), 130–140. <https://doi.org/10.15407/hftp16.01.130>

Особистий внесок здобувача: синтез покриттів, проведення дослідження, опрацювання результатів, написання статті.

Тези наукових доповідей за темою дисертації:

1) **Мосендз А.О.**, Левчук В.М., Зуй М.Ф. Твердофазна мікроекстракція ряду ароматичних альдегідів у водних розчинах. International scientific conference «Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources»:

conference proceedings, (December 28–29, 2021. Lublin, the Republic of Poland). Riga, Latvia: “Baltija Publishing”, 2021. 99 p. DOI: 10.30525/978-9934-26-183-1-18. *(Особистий внесок здобувача: збір та опрацювання літературних даних, проведення дослідження та аналізу, опрацювання результатів, написання тез.)*

2) **Мосендз А.О.**, Левчик В.М., Зуй М.Ф. Порівняння умов твердофазної мікроекстракції для вилучення ароматичних альдегідів та діальдегідів. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2022. Наукове видання. – К.: Інтерсервіс. – 2022. – 140 с. *(Особистий внесок здобувача: збір та опрацювання літературних даних, проведення дослідження та аналізу, опрацювання результатів, написання тез.)*

3) **Mosendz A.**, Levchuk V. and Zui M. Derivatisation and solid-phase microextraction of biomarker of oxidative stress. – 27th International Symposium on Separation Sciences (ISSS 2023): September 24-27, 2023, Cluj-Napoca, Romania: book of abstracts / ed.: Virginia Coman, Dan Constantin Nita, Simion Beldean-Galea. – Cluj-Napoca: Casa Cartii de Stiinta, 2023. p.167. *(Особистий внесок здобувача: збір та опрацювання літературних даних, проведення дослідження та аналізу, опрацювання результатів, написання тез.)*

4) Потайчук Г.Ю., **Мосендз А.О.**, Левчик В.М., Зуй М.Ф. Нові органо-кремнеземні покриття для сорбції та визначення Судану I. Тези Доповідей XXV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» Київ, Україна, 15-17 травня 2024 р.: с.52. *(Особистий внесок здобувача: синтез покриттів, участь у проведенні досліджень та виконання аналізу, опрацювання результатів.)*

5) **Mosend A.**, Zui M. Organosilica coatings formation on glass substrates: impact of sol mixture composition on coating uniformity and sorption efficiency. Тези доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» Київ, 2024.: с.58. *(Особистий внесок здобувача: синтез*

покриттів, проведення дослідження, опрацювання результатів, написання тез.)

6) **Mosendz A.**, Levchuk V., Zui M. Characterization and analytical application of lab-made organosilica coatings for sample preparation prior to chromatography determination. Тези доповідей 28 міжнародного Симпозіуму з методів розділення (28th International Symposium on Separation Sciences, ISSS 2024), м. Мессіна, Італійська Республіка (Messina, Italy), 2024.: с.83. *(Особистий внесок здобувача: синтез покриттів, проведення дослідження, опрацювання результатів, написання тез.)*

7) **Мосендз А.О.**, Левчик В.М., Зуй М.Ф. Характеристика синтезованих кремнійорганічних покриттів та оцінка їх придатності до використання у твердофазній мікроекстракції. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2024. Наукове видання. – К.: Інтерсервіс. – 2024.: с.83. *(Особистий внесок здобувача: синтез покриттів, проведення дослідження властивостей покриттів, опрацювання результатів, написання тез.)*

ЗМІСТ

ЗМІСТ	18
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	30
1.1. Твердофазна мікроекстракція: основні принципи методу.....	30
1.2. Відомості про аналіти.....	36
1.2.1. Ароматичні альдегіди: властивості, поширення, визначення.....	36
1.2.2. Діальдегіди: властивості, поширення, визначення.....	39
1.2.3. Заборонені харчові барвники: властивості, визначення.....	43
1.3. Дериватизація і хроматографія альдегідів	43
1.4. Комерційно доступні та синтезовані в лабораторії покриття та фایбер....	47
1.5. Особливості синтезу покриттів для твердофазної екстракції та мікроекстракції.....	48
1.5.1. Золь-гель синтез.....	49
1.5.2. Склад сумішей для золь-гель синтезу	51
1.5.3. Способи нанесення та висушування покриттів.....	54
1.6. Способи дослідження та важливі характеристики покриттів.....	55
1.7. Висновки з огляду літератури.....	57
РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	59
2.1. Використані прилади, матеріали і реактиви	59
2.2. Приготування розчинів реагентів	61
2.3. Методики визначення альдегідів з використанням ПДМС/ДВБ покриття .	62
2.3.1. Процедура проведення дериватизації альдегідів.....	62
2.3.2. Процедура проведення волоконної твердофазної мікроекстракції...	63
2.3.3. Умови дериватизації та газової хроматографії.....	63
2.3.4. Підготовка та аналіз реальних зразків чаю.....	64
2.4. Умови синтезу нових покриттів.....	64
2.4.1. Підготовка поверхні підложок під покриття.....	64

2.4.2. Приготування сумішей для золь-гель синтезу.....	65
2.4.3. Нанесення та висушування покриттів.....	67
2.5. Методики проведення досліджень властивостей покриттів.....	68
2.6. Методики визначення речовин з використанням синтезованих матеріалів.....	69
2.6.1. Процедура проведення дериватизації.....	69
2.6.2. Процедура проведення попередньої екстракції зі зразку спецій.....	70
2.6.3. Процедура проведення твердофазної мікроекстракції на якорі магнітної мішалки	70
2.6.4. Умови рідинної та газової хроматографії.....	71
2.7. Розрахунки за результатами досліджень.....	71
2.8. Висновки до розділу 2.....	72
РОЗДІЛ 3. ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ АЛЬДЕГІДІВ ТА ДІАЛЬДЕГІДІВ	73
3.1. Відомості про дериватизацію яка передуює проведенню ТФМЕ.....	73
3.2. Параметри при ГХ/ПД аналізі альдегідів.....	79
3.3. Вплив умов на парофазну ТФМЕ на комерційному покритті.....	81
3.3.1. Температура.....	81
3.3.2. Тривалість сорбції.....	84
3.3.3. Вплив йонної сили розчину.....	87
3.4. Характеристика розроблених методик ТФМЕ.....	90
3.4.1. ТФМЕ ароматичних альдегідів у напоях.....	91
3.4.2. ТФМЕ діальдегідів у розчинах, що імітують йонний склад крові... ..	95
3.4.3. Порівняння розроблених методик з попередньо відомими	98
3.5. Висновки до розділу 3.....	100
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОКРИТТІВ НА ПЛАСТИНКАХ ТА ЯКОРАХ МІШАЛКИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	102
4.1. Вибір складу суміші та синтез покриттів.....	102
4.1.1. Підбір складу золю.....	103
4.1.2. Оцінка наявності дефектів.....	105
4.1.3. Вплив способу нанесення на характеристики покриттів.....	108

4.2. ІЧ-спектри покриттів.....	113
4.3. Термічний аналіз покриттів.....	115
4.4. Інші характеристики покриттів.....	118
4.4.1. Сорбційні характеристики на прикладі барвників.....	118
4.4.2. Фактори впливу на набухання та руйнування покриттів.....	123
4.5. Висновки до розділу 4.....	127
РОЗДІЛ 5. ВИКОРИСТАННЯ ПОКРИТТІВ ДЛЯ СОРБЦІЇ ТА ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ ТА АЛЬДЕГІДІВ У МОДЕЛЬНИХ СУМІШАХ ТА РЕАЛЬНИХ ЗРАЗКАХ.....	129
5.1. Використання покриттів для пробопідготовки методом сорбції на мішалці для визначення Судану І.....	129
5.1.1. Вибір розчинників.....	129
5.1.2. Вибір типу покриття.....	131
5.1.3. Тривалість сорбції.....	132
5.1.4. Об'єми розчинів.....	133
5.1.5. Кількісні характеристики методики.....	135
5.1.6. Аналіз реальних зразків спецій.....	137
5.2. Використання покриттів для пробопідготовки методом сорбції на мішалці для визначення ПФБГА-дериватів альдегідів з подальшою ГХ/ПД	138
5.2.1. Вибір розчинників, впливу рН та умови дериватизації.....	138
5.2.2. Вибір складу покриття для проведення сорбції.....	139
5.2.3. Тривалість сорбції та десорбції.....	141
5.2.4. Кількісні характеристики та аналіз зразків.....	143
5.3. Висновки до розділу 5.....	147
ВИСНОВКИ	149
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	152
Додаток А	160
Додаток Б	161
Додаток В	162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГХ	газова хроматографія
РХ	рідинна хроматографія
ВЕРХ	високоєфективна рідинна хроматографія
МС	мас-спектрометрія
ПД	полуменево-іонізаційний детектор
ТФЕ	твердофазна екстракція
ТФМЕ	твердофазна мікроекстракція
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
ПДМС	полідиметилсилоксан
ПЕГ	поліетиленгліколь
БГА	бензилгідроксиламін
ПФБГА	О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)гідроксиламін
ДНФГ	2,4-динітрофенілгідразин
ТЕП	тетраетоксипропан
МДА	малоновий діальдегід, малондіальдегід
ДМСО	диметилсульфоксид
ПАР	поверхнево-активна речовина

ВСТУП

Актуальність роботи. Проблема забруднення довкілля органічними і неорганічними токсикантами гостро постає в усьому світі. З кожним роком кількість забрудників довкілля на нашій планеті зростає в геометричній прогресії. Це стосується самих різних сполук, що потрапляють в навколишнє середовище внаслідок антропогенної діяльності – важких металів, полімерних матеріалів, пестицидів, фенолів, поліхлорованих біфенілів і діоксинів, карбонільних сполук, нафтопродуктів, багатьох інших. Підвищений вміст різних забрудників негативно впливає на живі організми, в тому числі на людину, приводять до погіршення самопочуття та тяжких хвороб для людей. Тому контроль за станом довкілля, вмістом токсичних речовин в організмі людини, якістю харчових продуктів і питної води є вкрай важливим в будь-якій країні світу, безумовно, і в Україні також.

Яскравим прикладом органічних речовин, які є екологічними токсикантами і мають шкідливий вплив на довкілля є альдегіди. Вони є алергенами, негативно впливають на серцево-судинну, ендокринну, інші біологічні системи організму. Деякі альдегіди дуже шкідливі, і для них встановлені певні норми, так, ГДК формальдегіду у природній воді дорівнює 50 мкг/л; ГДК акролеїну в повітрі – 0,01 мг/м³.

З іншого боку, альдегіди є проміжною ланкою в багатьох біохімічних процесах в організмі, їх підвищений вміст в біологічних рідинах сигналізує про певні захворювання, тобто альдегіди виступають біомаркерами різних тяжких хвороб, а саме ішемії серця, хвороби Альцгеймера. Ароматичні альдегіди, навпаки, не є токсикантами, а ароматичними речовинами в деяких напоях, і за їх вмістом можна перевіряти якість напоїв. Контроль за вмістом альдегідів в реальних зразках – природних водах, повітрі, харчових продуктах, біологічних рідинах є складною задачею, оскільки альдегіди – це високореакційні леткі полярні хімічні сполуки, які містяться в зразках в малих кількостях і визначати їх дуже непросто.

В хімічному аналізі реальних зразків значну частину виконання аналізу займає процес пробопідготовки зразку, що може становити до 60 – 70 % від загального часу і витратних матеріалів, які потрібні для проведення визначення цільових компонентів.

Поширеними проблемами наявних методики, є те що визначення займає тривалий час, пробопідготовка потребує нагрівання проб, що призводить до можливих втрат летких альдегідів та похибок при визначенні, у більшості випадків визначення потребує дороговартісного обладнання та використання шкідливих органічних розчинників. Необхідною є розробка нових методів визначення з метою покращення селективності та спрощення проведення хімічного аналізу окремих альдегідів в певних зразках: в біологічних рідинах, в природних водах, в харчових продуктах, напоях.

Твердофазна мікроекстракція – один із сучасних перспективних методів пробопідготовки, який має значні переваги, а саме малі кількості зразків, відсутність токсичних органічних розчинників, високі коефіцієнти збагачення, простоту використання, можливість автоматизації та екологічність порівняно з класичною рідинною екстракцією. Суттєвими недоліками відомих з літератури методів ТФМЕ є обмежена кількість комерційно доступних покриттів, висока вартість пристроїв для ТФМЕ, крихкість волокон для волоконної ТФМЕ, низька стійкість покриттів у розчинах с високим вмістом солей. Тому пошук нових покриттів, які зможуть подолати існуючі проблеми є важливим і актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконувалася на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках ДБ 22БФ03708 «Оптичні та електрохімічні сенсори на основі наноматеріалів і супрамолекулярних систем для on-site та in vitro аналізу », (2022-2024 р., № держреєстрації 0122U002023).

Мета роботи полягала у розробці нових методик твердофазної мікроекстракції з використанням комерційних і синтезованих

органокремнеземних покриттів для вилучення альдегідів у формі ПФБГА-дериватів.

Для цього були поставлені наступні задачі:

- Синтезувати покриття, придатні для сорбції неполярних і напівполярних сполук, охарактеризувати їх, оптимізувати спосіб нанесення на придатну підложку, умови висушування. Дослідити здатність покриттів до сорбції дериватів альдегідів, а також азобарвників.
- Оптимізувати умови проведення реакції дериватизації ароматичних альдегідів та діальдегідів з О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)гідроксиламіном (ПФБГА) (час проведення реакції, рН, кількість дериватизуючого реагенту), визначити умови для повного гідролізу тетраетоксипропану з метою одержання розчину малонового діальдегіду;
- Дослідити умови твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) ароматичних альдегідів і діальдегідів на синтезованих і комерційних покриттях (час сорбції, об'єм розчину (зразка), вміст висолювача, тип і кількість елюенту - органічного розчинника, час десорбції);
- Розробити методики ТФМЕ і ГХ/ПД визначення альдегідів, розрахувати кількісні характеристики ТФМЕ та ГХ/ПД визначення для досліджуваних сполук (межі виявлення, межі визначення, діапазон лінійності); провести аналіз модельних розчинів, реальних зразків, перевірити можливість застосування розроблених методик, порівняти вплив умов ТФМЕ на вилучення діальдегідів з умовами мікроекстракції і вилучення ароматичних альдегідів.

Об'єкти дослідження:

- твердофазна мікроекстракція альдегідів з використанням дериватизації;
- сорбційні полімерні органокремнеземні покриття, модифіковані різними функціональними групами;
- водні та водно-органічні розчини альдегідів, модельні зразки біологічних рідин; зразки харчових продуктів.

Предмет дослідження:

- синтез сорбційних органокремнеземних покриттів і характеристика їх фізичних властивостей;
- параметри оптимізації твердофазної мікроекстракції альдегідів у формі дериватів з О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)гідроксиламіном і модельної сполуки 1-фенілазо-2-нафтолу на органокремнеземних покриттях.

Методи дослідження:

- ✓ Газова хроматографія з полуменево-іонізаційним детектором;
- ✓ Рідинна високоефективна хроматографія з діодно-матричним детектором;
- ✓ Спектрофотометрія;
- ✓ ІЧ-спектроскопія;
- ✓ Дериватографія;
- ✓ Оптична мікроскопія;
- ✓ Метод сидячої краплини для визначення кута змочування (гідрофобності) синтезованих покриттів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в розробці нових сорбційних покриттів на якірцях магнітної мішалки для їх використання у твердофазній мікроекстракції альдегідів, та базується на таких основних положеннях:

- Вперше синтезовано покриття для сорбції на основі полідиметилсилоксану і метилтриметоксисилану з додаванням біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну та N-(2-аміноетил)-3-амінопропіл-триетоксисилану на якірцях магнітних мішалок. Показано, що додавання вказаних прекурсорів зменшує час застигання покриття, що дозволило отримати покриття в декілька шарів, тобто більшої товщини, що підвищило ємність сорбції покриттів.

- Виявлено та продемонстровано, що додавання титан ізопропоксиду та біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну дозволяє отримати більш рівномірне покриття,

підвищує стійкість отриманих покриттів щодо органічних розчинників, що збільшує кількість циклів використання покриття та відтворюваність визначення. Вперше синтезовано і досліджено органокремнеземні покриття, модифіковані одночасно титан ізо-пропоксидом, N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисиланом та амінопропільними або ціанопропільними або фенільними групами.

- Встановлено, що склад і кількості доданих компонентів, час обробки ультразвуком, температура та час висушування і прожарювання суттєво впливають на структурні характеристики нових полімерних покриттів. За допомогою ІЧ-спектроскопії показано відповідність складу покриття складу суміші золю. Продемонстровано, що вибір відповідних умов дозволяє одержати покриття товщиною 10 – 300 мкм, що є термостійкими до 350 – 450 °С, тобто придатними при використанні з термодесорбцією при ТФМЕ.

- Вперше досліджено сорбційні властивості нових покриттів на якірцях магнітних мішалок і показано, що модифіковані покриття, які містять N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилан та амінопропільні групи, та є більш селективними щодо вилучення дериватів альдегідів у присутності надлишку дериватизуючого реагенту порівняно з немодифікованим ПДМС покриттям, що підтверджено на прикладі ПФБГА деривату формальдегіду, який сорбується на ПДМС покритті, модифікованому амінопропільними групами і не сорбується на немодифікованому покритті. Така селективність покриттів, модифікованих амінопропільними та N-(2-аміноетил)-3-амінопропільними групами підтверджена в 2 рази більшим вилученням дериватів досліджуваних альдегідів порівняно з немодифікованими покриттями.

- На основі визначення кута змочування та сорбційних характеристик синтезованих покриттів показано, що нові органокремнеземні покриття на якірцях магнітних мішалок здатні вилучати з водних і органічних розчинів досліджувані альдегіди у формі ПФБГА дериватів, які мають розраховані величинами $\log R$ в інтервалі 3,3 – 5,4. Доведено, що синтезовані покриття можуть бути застосовані для відділення водонерозчинного гідрофобного

барвника Судану I, що має $\log P$ 4,2 від матриці зразка, що дає перспективи використання покриттів для сорбції інших класів сполук.

- Показано закономірності впливу розчинників на стійкість покриттів, часу сорбції та десорбції на вилучення альдегідів на нові покриття. Доведено, що за відповідних умов можна забезпечити ступені вилучення формальдегіду, бензальдегіду, малонового діальдегіду, гліоксалу від 29 до 41 % на нових синтезованих покриттях, що вдвічі та більше перевищує вилучення на комерційному покритті, яке становило від 6 до 24%.

Практична значимість отриманих результатів.

- Розроблено методику мікроекстракційного вилучення альдегідів у формі ПФБГА дериватів з використанням якірців магнітної мішалки з новим покриттям, модифікованим одночасно N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисиланом та амінопропілтриетоксисиланом у поєднанні з ГХ/ПД визначенням. Межа виявлення за $3s$ -критерієм становить 11 мкмоль/л для формальдегіду, 6 мкмоль/л – для гліоксалу, величина відносного стандартного відхилення не перевищує 7,6 %. Перевагами даної методики є простота, низька собівартість, експресність, відповідність вимогам зеленої хімії – на аналіз одного зразка використовують 0,5 мл ацетонітрилу.

- Нові органокремнеземні покриття на магнітних мішалках є механічно і термостійкими, хімічно стійкими в широкому інтервалі рН 3 – 10, мають тривалий термін використання – кількість використання - мінімум 30 разів.

- Отримане органокремнеземне ПДМС покриття на магнітній мішалці, модифіковане фенільними групами, було застосовано для ТФМЕ вилучення модельної сполуки азобарвника 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану I) та наступного ВЕРХ/ДМД аналізу екстракту спеції паприки на вміст барвника. Діапазон лінійності визначуваних концентрацій становить 1,6 – 80 мг/л, відносне стандартне відхилення не перевищувало 2,5 %, що вказує на достатню чутливість і хорошу відтворюваність результатів розробленої методики.

- Розроблено методику твердофазної мікроекстракції з наступним ГХ/ПД визначенням ароматичних альдегідів з використанням ТФМЕ волокна з

ПДМС/ДВБ покриттям у поєднанні з ГХ/ПІД, яку застосовано для визначення бензальдегіду і 2-фуральдегіду в чаї та каві. Розроблено методику ТФМЕ з покриттям ПДМС/ДВБ і ГХ/ПІД визначенням діальдегідів, яку застосовано для визначення малонового діальдегіду, гліюксалу і метилгліюксалу в модельному розчині плазми крові. Інтервал лінійності визначуваних концентрацій ароматичних альдегідів становить від 40 до 900 мкг/л, межі виявлення за 3s-критерієм дорівнюють від 13 мкг/л – для бензальдегіду до 25 мкг/л для 2-фуральдегіду. При визначенні діальдегідів інтервал лінійності визначуваних концентрацій становить 20 – 400 мкг/л, межа виявлення за 3s-критерієм - від 5 мкг/л для малонового діальдегіду до 16 мкг/л для метилгліюксалу.

- Оптимізація різнотипних параметри дериватизації з ПФБГА і твердофазної мікроекстракції ароматичних альдегідів і діальдегідів з використанням ПДМС/ДВБ волокна (час і рН дериватизації, температура, час і вміст висолювача (NaCl)) дозволила досягти високих коефіцієнтів концентрування, які дорівнюють 2700 для 2-фуральдегіду, 1400 для бензальдегіду, 660 і 680 для 4-метокси- і 2,4-диметилбензальдегіду.

- Дієвість розроблених методик підтверджується результатами аналізу за методом «введено-знайдено», а також величиною відносного стандартного відхилення – до 5-10 %, величиною відносного ступеня повернення – 89 – 110 %. Перевагою методик є відсутність впливу складної матриці біологічних зразків, оскільки вилучення дериватів альдегідів на ТФМЕ волокно проходить у паровій фазі над рідким зразком. За експресністю, простотою, кількістю використаних розчинників і зразків розроблені методи не поступаються відомим методам, а часом і переважають їх.

- Розроблені методики мають достатню чутливість для визначенні аналітів в обраних реальних зразках, а межа визначення розробленого методу при визначенні малонового діальдегіду за 10-S критерієм становить 16 мкг/л, що більше ніж в 4 рази нижче верхньої межі концентрації в сироватці крові здорової людини.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені на 7 наукових конференціях та симпозіумах, а саме: Конференція «Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources», Люблін, Польща, формат проведення он-лайн, 28-29 грудня 2021 р., заочна участь; Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2022, Київ, Україна, формат проведення он-лайн, 26-28 жовтня 2022 р., формат проведення: онлайн, усна доповідь; Симпозіум «27 міжнародний Симпозіум з методів розділення», Клуж-Напока, Румунія, 24-27 вересня 2023 р., стендова доповідь; XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» Київ, Україна, 15-17 травня 2024 р., заочна участь; Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», Київ, Україна, 29-30 травня 2024 р., стендова доповідь; Симпозіум «28 міжнародний Симпозіум з методів розділення», Мессіна, Італійська Республіка, 22-26 вересня 2024 р., усна доповідь; Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2024, Київ, Україна, формат проведення он-лайн, 14-16 жовтня 2024 р., формат проведення: онлайн, усна доповідь.

Особистий внесок здобувача. Літературний пошук, проведення більшої частини експериментальних досліджень та вимірювань, проведення аналізів проб, синтез покриттів, обробка та інтерпретація отриманих даних були виконані здобувачем. Постановка задач та обговорення результатів дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником, к.х.н. М.Ф Зуй. Дослідження сорбції Судану I проводилось з студенткою ОКР бакалавр Г. Потайчук. Дослідження сорбції ДНФГ-дериватів альдегідів виконувалось зі студенткою ОКР магістр С. Кедич.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 163 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (100 найменувань) та додатків. Робота включає 20 таблиць та 57 рисунків.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Твердофазна мікроекстракція: основні принципи методу.

Аналіз складних багатокомпонентних проб є значною частиною задач, що постає в сучасній аналітичній хімії. При цьому для підвищення чутливості, селективності і правильності визначення часто не можливо уникнути попередньої пробопідготовки зразків.

Вибір методів пробопідготовки зумовлений наявністю переваг для тих чи інших випадків. Коли ми говоримо про методи мікроекстракції, в тому числі і про твердофазну мікроекстракцію, ми порівнюємо їх з традиційними підходами рідинної екстракції. Мікроекстракція підвищує чутливість визначення і в той же час зменшує кількість зразку, яка використовується для аналізу. Ці методи вже досить давно відомі, однак в Україні розробками методів мікроекстракції займається невелике коло дослідників. Як приклад можна навести роботи наукової групи Вишнікіна А.Б. по мікроекстракції сульфур, талію та інших сполук [1,2]. На хімічному факультеті університету імені Тараса Шевченка, в групі Зуй. М.Ф. і раніше проводились роботи з рідинної та твердофазної мікроекстракції, зокрема мікроекстракційне визначення фталатів, та твердофазна мікроекстракція [3]. Особливістю твердофазної мікроекстракції є повна відсутність потреби у використанні органічних розчинників [4], або їх використання на низькому рівні (не більше 1 мл на пробу). Це важливо з точки зору зменшення відходів, а також економічної вигоди внаслідок менших витрат.

Оскільки складна пробопідготовка зразків потрібна в багатьох випадках, зокрема для хроматографічних методів аналізу, для очищення від зайвих компонентів матриці проби, це важлива складова аналізу, яка може займати близько 60% від сумарної тривалості аналізу [4]. Серед нових методів, що розробляються, цікавими є не лише ті, що підвищують чутливість, а й такі що пришвидшують визначення, спрощують процедуру, дозволяють автоматизувати певні кроки.

Твердофазна мікроекстракція має багато різних напрямків (рис.1.1), що включають ТФМЕ на волокні, сорбційну екстракцію на магнітній мішалці, ТФМЕ на тонких плівках, ТФМЕ в наконечниках мікродозатора, ТФМЕ в капілярі, ТФМЕ в голці шприца [5]. Серед не вказаних на рис.1.1 також досить поширені у використанні ТФМЕ «стріли», що є подібні за принципом до ТФМЕ на волокні, але мають більшу масу покриття.

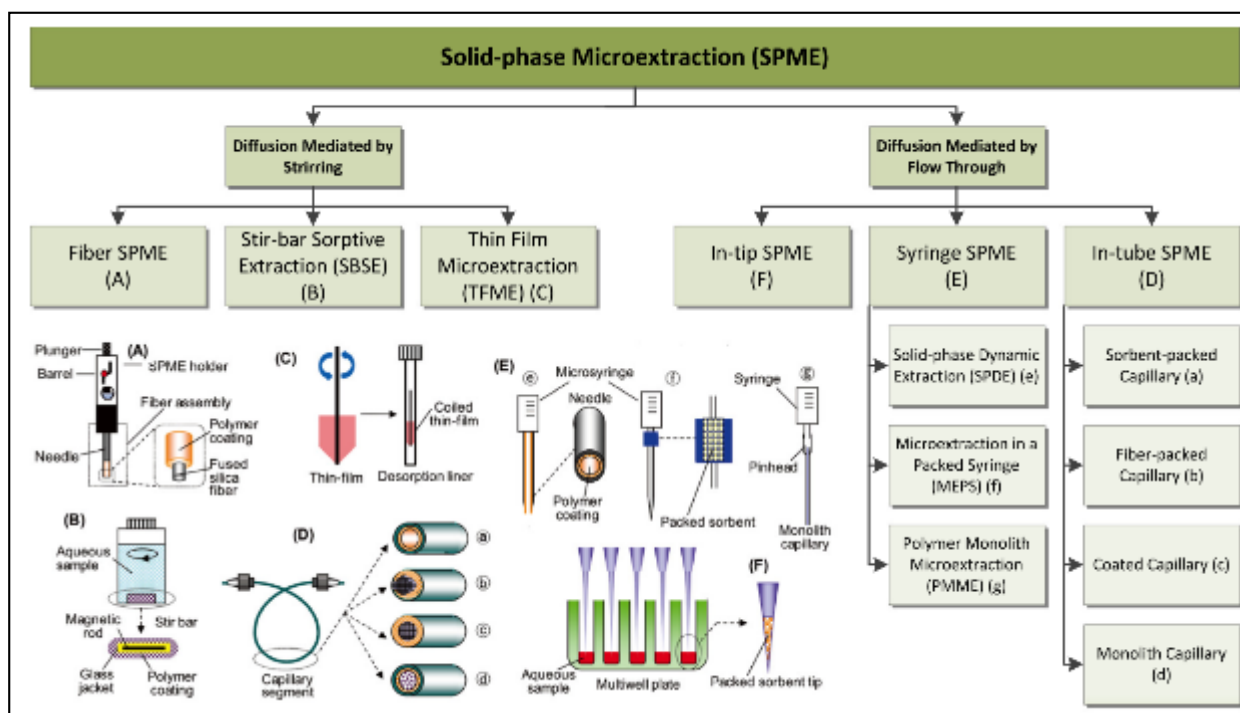


Рис.1.1. Класифікація сучасних методів твердофазної мікроекстракції [5].

У методі ТФМЕ аналіти сорбуються на невелику кількість сорбенту, який часто є плівкою чи монолітом, а потім десорбується термічно (в випарнику газового хроматографа) чи, в набагато рідших випадках, розчинником. Найбільш традиційний метод, який часто називають ТФМЕ, це ТФМЕ на волокні, тобто сорбентом є шар покриття на тонкому кремнеземному волокні. Це волокно доволі тонке, з покриттям яке варіюється в межах 7 – 150 мкм, тож в пристрої для ТФМЕ це волокно перебуває всередині голки для захисту від пошкоджень. Схема комерційного тримача для волокна наведена на рис.1.2. За допомогою голки проколюється септа віали зі зразком, після цього волокно безперешкодно опускають в розчин (пряма ТФМЕ) чи в газову фазу над рідким

чи твердим зразком (парофазна ТФМЕ). Потім волокно піднімають, ховаючи його в голку, виймають з віали та проколюють септу інжектора газового хроматографа, знову опускають волокно для проходження термічної десорбції. Незважаючи на конструкцію, крихкість залишається основною проблемою, оскільки помилки використання призводять до повної непридатності волокна [6].

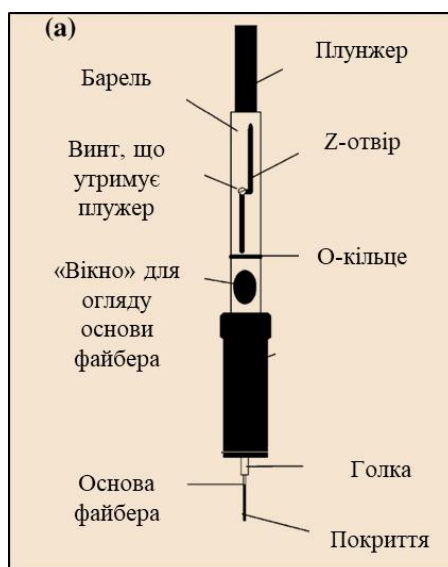


Рис.1.2. Схема комерційного тримача для волокна з покриттям для класичної ТФМЕ (адаптовано з [6]).

Волокна для ТФМЕ з різними за складом покриттями є комерційно доступними, зокрема полідиметилполісилоксанове покриття, ко-полімер полідиметилсилоксан-дивінілбензолу, поліакрилатне, ко-полімери поліетиленгліколю та дивінілбензолу з карбоксомом (Carbowax) та інші [7]. Різні властивості покриттів забезпечують можливість їх широкого використання [6]. Волокна, тримачі, приставки, блоки для автоматизації ТФМЕ продаються комерційно, наприклад можна назвати фірми Supelco (США), Varian (Palo Alto, CA, USA) та CTC (Zwingen, Switzerland), Agilent [6]. Товщина покриттів суттєво впливає на час необхідний на врівноваження [6]. Невелика маса покриттів означає, що сорбційна ємність доволі обмежена [4], і в ТФМЕ методах характерним є невелике вилучення, однак високі коефіцієнти концентрування.

ТФМЕ успішно застосовується для широкого кола аналітів. Для летких сполук найкращим є парофазна ТФМЕ (рис.1.3), оскільки це дозволяє більш селективно вилучати аналіти, а також уникнути впливу компонентів проби, які можуть мати руйнівну дію на покриття, наприклад дуже кислого чи лужного середовища, високого вмісту солей, наявності білкових молекул чи полімерів [6]. Парофазна ТФМЕ дозволяє визначати леткі компоненти твердих зразків. Пряма ТФМЕ застосовується у випадках, коли сполуки напівлеткі чи нелеткі й погано сорбуються з газової фази. Ефективність ТФМЕ для високополярних аналітів досить низька.

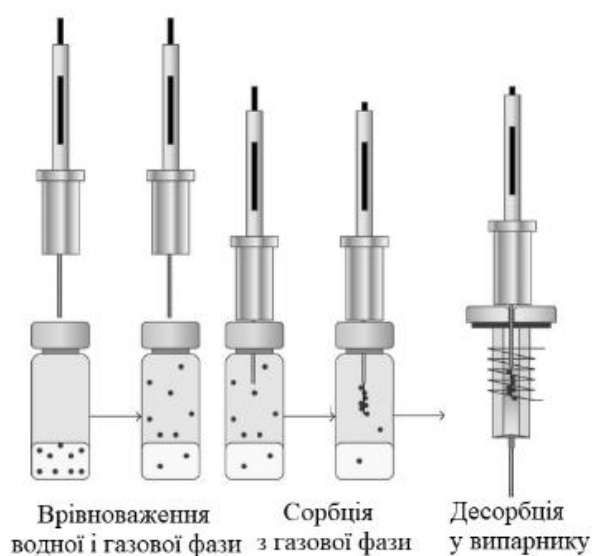


Рис.1.3. Схема проведення виконання ТФМЕ з газової фази [8].

За наявності кроку дериватизації, при парофазній ТФМЕ реакцію можна проводити безпосередньо на волокні. Спершу проводять сорбцію дериватизуючого реагенту на покриття, а потім проводять ТФМЕ на цьому ж покритті [4].

Таким чином, ТФМЕ як метод пробопідготовки володіє рядом переваг [9]:

- «зелений метод» без або з мінімумом органічних розчинників,
- досить швидкий, простий метод очистки проби і концентрування аналітів,
- дає лінійну залежність сигналу від концентрації в широкому діапазоні концентрацій,

- висока чутливість методів визначення забезпечується високими коефіцієнтами концентрування,
- задовільна відтворюваність результатів,
- невеликі розміри пристрою.

Сорбційна екстракція на якірці магнітної мішалки відома ще з 1999 року, однак почала широко застосовуватись приблизно в останнє десятиріччя. Серед переваг методу простота, більша величина покриття порівняно з волоконною ТФМЕ забезпечує доволі високу сорбційну ємність. Використання сорбційної екстракції на якірцях дозволяє розробляти аналітичні методи для широкого спектра неполярних речовин з низькими межами виявлення [10]. Нині цей метод використовується для аналізу широкого спектра зразків, зокрема, продуктів харчування та біологічних зразків.

При сорбційній екстракції на якірці магнітної мішалки органічні аналіти вилучають з водних зразків шляхом сорбції в товстий шар покриття, наприклад, полідиметилсилоксану (ПДМС), нанесеного на магніт зі скляною оболонкою (рис.1.4).



Рис.1.4. Вигляд комерційного якірця з покриттям фірми Герстел для проведення сорбційної екстракції на якір магнітної мішалки з розчину чи з газової фази (адаптовано з [11]).

Екстракція розчиненої речовини з водної фази у фазу покриття визначається коефіцієнтом розподілу розчиненої речовини між фазою покриття і водною фазою. Недавні дослідження показали кореляцію цього коефіцієнту розподілу з коефіцієнтом розподілу октанол – вода ($K_{o/w}$). При цьому кількість аналіту, що екстрагується, пропорційна об'єму фази, що екстрагується [12]. Однак забезпечення вибірковості для високо полярних або гідрофільних сполук за допомогою сорбційної екстракції на якірці магнітної мішалки досі залишається відкритою задачею. На сьогоднішній день комерційно доступні лише три покриття на якірцях магнітної мішалки, а саме полідиметилсилоксан (ПДМС), поліетиленгліколь (ПЕГ) та поліакрилат (ПА), запатентовані та комерціалізовані компанією Gerstel [13]. Враховуючи обмежений діапазон комерційно доступних покриттів на якірцях магнітної мішалки, значні дослідницькі зусилля було спрямовано на розробку нових покриттів для розширення потенціальних застосувань та універсальності цього методу.

Для процесу екстракції на якірцях магнітної мішалки, полімерне покриття контактує з розчином зразка напряму шляхом занурення або через сорбцію аналітів в газовій фазі в просторі над зразком. У режимі занурення мішалку поміщають у пробірку з досліджуванним розчином і продовжують перемішування до досягнення рівноваги. Після цього мішалку очищають і переходять до десорбції.

Після проведення екстракції пристрій для перемішування вручну виймають з контейнера (віали) за допомогою магніту чи очищеного магнітного пінцета, злегка промивають дистильованою водою для видалення небажаних компонентів зразка і, висушують, витираючи його безворсовою тканиною, чи фільтрувальним папером. Обережне промивання не призведе до втрати аналіту, оскільки сорбовані аналіти, що представляють інтерес, присутні у глибині фази ПДМС [14,15].

Режим екстракції з газової фази також відомий як парофазна екстракція розчину. В такому варіанті екстракцію проводять шляхом підвішування якірця

мішалки з покриттям у над зразком, після чого забезпечують контакт покриття з паровою фазою твердого або рідкого зразку. Стадія десорбції може бути виконана за допомогою термічної або рідинної десорбції. Термічна десорбція виконується при температурах в діапазоні 150-300°C, але цей процес десорбції обмежений певними типами аналітів, такими як термічно стабільні леткі і напівлеткі речовини [16].

На ефективність сорбційної екстракції на якірці магнітної мішалки з точки зору кількості екстрагованої речовини та рівноваги впливають: час екстракції, швидкість перемішування, температура зразка, рН, вміст висолювачів та об'єм зразка [14]. Ці фактори можна оптимізувати окремо або використовувати метод експериментального дизайну (DOE, «design of experiment») [17].

1.2. Відомості про аналіти.

Щоб успішно підібрати умови пробопідготовки і визначення важливо враховувати властивості аналітів (тобто що ми визначаємо?), зразки, в яких проходить визначення (що аналізуємо?, яка матриця?), та на якому рівні проходить визначення (скільки?). Далі описано властивості визначуваних в роботі сполук (альдегідів, діальдегідів), проби в яких вони знаходяться та причини чому їх визначення залишається актуальним.

1.2.1. Ароматичні альдегіди: властивості, поширення.

Альдегіди доволі поширені сполуки різні за властивостями, джерелами утворення та впливом на здоров'я людей. Деякі з альдегідів утворюються в процесах ферментації, й природньо присутні в продуктах харчування, зокрема напоях, алкогольних і безалкогольних, соках, фруктах та овочах. Альдегіди часто відповідають за аромат продуктів [18], і при аналізі ароматичного профілю виявляють ацетальдегід, коричний альдегід, бензальдегід, анісовий альдегід, ванілін. В незрілих продуктах виявляли 2-гексеналь, гексаналь.

Під впливом термічної обробки, смаження в олії, чи за безпосереднім додаванням як харчових добавок, присутність альдегідів у продуктах також

зумовлюється діями людини. Це шкідливі формальдегід, ацетальдегід, акролеїн як небажані компоненти, коричний альдегід, саліциловий альдегід, ванілін, 2-фуральдегід як смакові добавки. В обсмаженій каві виявляли 55-255 мг/кг 2-фуральдегіду, що є наслідком термічного розпаду полісахаридів [18]. Щодо токсичності, то наприклад для 2-фуральдегіду LD₅₀ для щурів складає 20-149 мг/кг, а гепатотоксичність 50 мг/кг. При цьому оцінка добового споживання людиною становить приблизно 0,3 мг 2-фуральдегіду / кг маси тіла /добу [18]. Тож присутність ароматичних альдегідів на їх середньому рівні у напоях зазвичай не є причиною занепокоєння, але важливий індикатор аромату. Можна розташувати альдегіди за зростанням ймовірності спричинення алергічної реакції в наступний ряд: лімонен, саліциловий альдегід, анісовий альдегід, бензальдегід, глутаровий альдегід, ванілін, формальдегід, коричний альдегід [18].

Згідно деяких досліджень наявних в літературі, аналіз профілів ароматів чаю показували відповідність присутності певних альдегідів конкретним запахам, що сприймалися людиною [19]. Солодкий запах меду пов'язували з фенілацетальдегідом [20], солодкий і свіжий аромат – гексеналь, а горіховий, мигдальний – бензальдегід [21]. З використанням ТФМЕ без дериватизації з наступною ГХ-МС, а також ГХ-ольфактометрії (приставкою для оцінки запахів людиною), дослідники встановили зв'язок летких сполук, в тому числі альдегідів, з певними чітко вираженими запахами, а також довели, що присутність транс-2-гексеналу, бензальдегіду, метилсаліцилату та індолу, відрізняє неферментований чай від ферментованого.[22].

Зовсім незапланованим є поява альдегідів при застосуванні окисників при дезінфекції. В літературі наявне дослідження впливу різних способів та засобів дезінфекції на формування побічних сполук дезінфекції, зокрема альдегідів, у листі салату та промивних водах [23]. Здатність спиртів окиснюватись до альдегідів призводить до потреби у контролі чистоти фармацевтичних

препаратів, зокрема є обмеження на рівень (0,05%) бензальдегіду в бензиловому спирті для ін'єкцій закріплений у Американській фармакопеї [24,25].

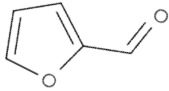
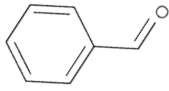
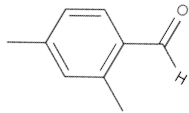
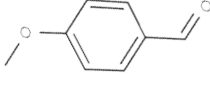
Формальдегід, ацетальдегід, акролеїн та гліоксаль можуть бути у повітрі через згорання палива, випаровування розчинників з меблів та пофарбованих, полакованих поверхонь. У повітрі лікарняних приміщень присутність ортофталевого, глутарового альдегідів зумовлена проведенням дезінфекції [26]. Пил у повітрі здатний накопичувати [27] й може переносити ці токсичні сполуки.

Формальдегід та ряд інших карбонільних сполук виявлено у природних водах та виявлено суттєвий вплив проведення озонування та УФ обробки вод на їх вміст, що описано в роботах Мілюкіна М.В. [28,29].

Невеликі молекули альдегідів є токсичними оскільки вони дифундують через клітинні мембрани, зв'язуються й викликають мутації [30]. Варто відмітити, що альдегіди в організм потрапляють не лише зовні, а й утворюються в процесах реакцій вільних радикалів з ліпідами [30]. Їх вміст є результатом патологій, захворювань, чи несприятливих факторів (куріння) [31]. Неодноразово досліджувалась відмінність у складі крові, плазмі, сечі курців та некурців й виявлено відмінності рівню пентаналю, 2-фуральдегіду, бензальдегіду [30,32,33].

Ці дані про поширеність сполук підтверджують широке коло важливих об'єктів аналізу, та інтерес науковців до визначення альдегідів. Для дослідження були обрані такі ароматичні альдегіди, що мають достатньо характерні відмінності будови, а також так, щоб принаймні один з обраних міг використовуватись для визначення ступеню ферментації чаю Назва, структура і деякі з характеристик цих альдегідів наведені в таблиці 1.1., ці дані вказують, що сполуки є досить розчинні у воді, та помірно леткі, що можна побачити за значеннями константи Генрі, та з огляду на структуру і молекулярну масу сполук.

Фізико-хімічні властивості обраних альдегідів [34].

	2-Фуральдегід (Фурфураль)	Бензальдегід	2,4-Диметил- бензальдегід	4-Метокси- бензальдегід
Хімічна формула	$C_5H_4O_2$	C_7H_6O	$C_9H_{10}O$	$C_8H_8O_2$
Структура				
Молекулярна маса, г/моль	96,085	106,124	134,178	136,152
$T_{кип.}$, °C	162	179	215	248
K_n, атм·м³/моль	10^{-5}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Густина, г/см³	12	1,0	0,96	1,1
Розчинність у воді, г/л	5,3	6,1	2,0	4,3

1.2.2. Діальдегіди: властивості, поширення.

Сполуки з двома альдегідними групами належать до діальдегідів. Їх присутність може бути зумовлена різними чинниками. Глутаровий та орто-фталевий діальдегіди є дубильними, дезінфікуючими речовинами, що призводить до їх викидів у стічні води [26,35]. Гліюксаль та метилгліюксаль можуть утворюватися в повітрі через фотохімічне окиснення вуглеводнів, утворюючи концентрації порядку декількох мкг/л [18].

Термічна обробка продуктів харчування може призводити до утворення і діальдегідів, наприклад в процесах смаження кавових зерен, при окисненні глюкози та ліпідів, формуються гліюксаль та метилгліюксаль (близько 150 мкг метилгліюксалу на чашку кави).

Враховуючи поточні дослідження в області медицини, цікавими для аналізу є ті альдегіди та діальдегіди, які є біомаркерами – такими сполуками, що

утворюються в організмі людини внаслідок процесів, що характерні при захворюваннях чи просто продукти метаболізму. Малоновий діальдегід – один з таких аналітів, маркер окисного стресу в організмі людини чи тварин.

Окисний стрес – це стан при якому «атака» активних форм кисню на клітину (зокрема мембрани) проходить швидше і в більшій мірі ніж швидкість виведення метаболітів та відновлення пошкоджень, і такий стан стає причиною або є наслідком захворювань [36]. Окисний стрес супроводжує ліпідне перокиснення, що зумовлене дією активних форм кисню на поліненасичені жирні кислоти. Малоновий діальдегід та інші карбонільні сполуки (гліюксаль, метилгліюксаль) є відносно стабільними продуктами подальших реакцій перегрупування і окиснення за участі утворених пероксидів ліпідів (рис.1.5).

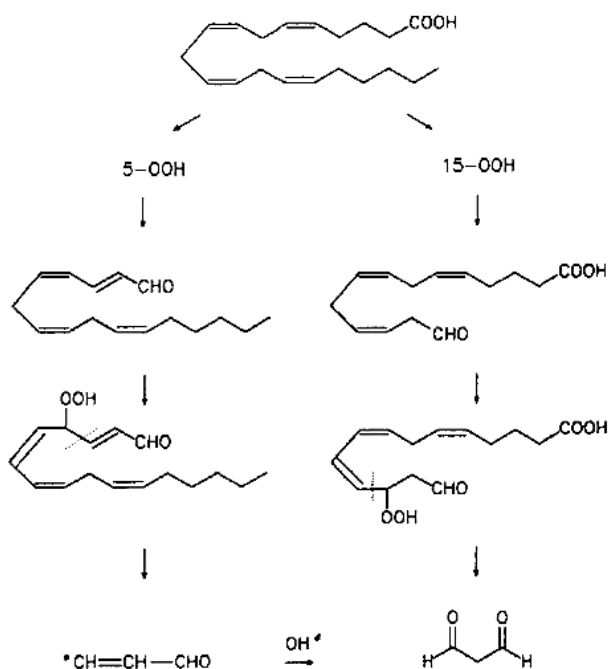


Рис.1.5. Схема утворення малонового діальдегіду шляхом розклад 5-перокси- та 15-перокси- арахідонової кислоти [37].

Гліюксаль та метилгліюксаль утворюються окрім ліпідного перокиснення ще й різних процесах деградації глікованих протеїнів та інтермедіатів гліколізу (рис.1.6). Вони здатні утворювати кінцеві продукти глікування, спричиняти мутагенні трансляції протеїнів. Такі кінцеві продукти глікування безпосередньо пов'язані з діабетом та деякими віковими захворюваннями [38].

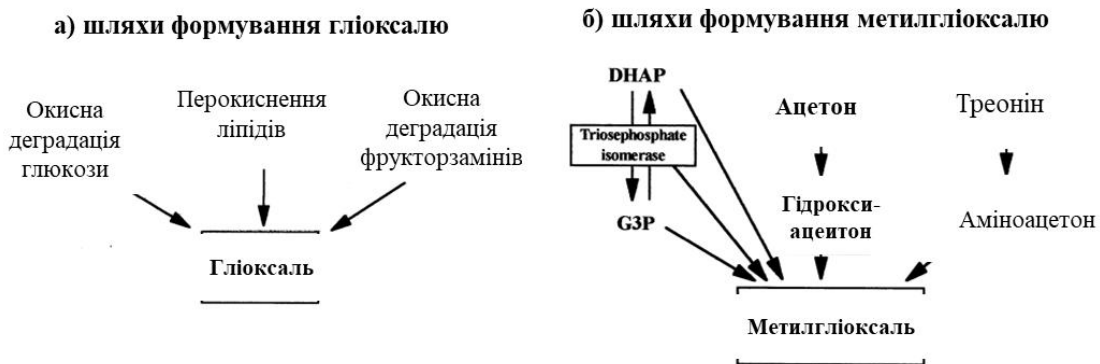


Рис.1.6. Схема утворення а) гліоксалу та б) метилгліоксалу в організмі людини [39].

Варто відмітити, що діальдегіди присутні у доволі низьких концентраціях, в сечі здорової людини це може бути близько 1,5 мкмоль/л метилгліоксалу та 40 мкмоль/л гліоксалу, а в крові порядку 0,080 мкмоль/г метилгліоксалу, 0,2 мкмоль/г гліоксалу [39]. При наявності захворювань (хвороби нирок, діабету) рівень цих альдегідів підвищується приблизно в три рази [39,40]. За рівнем малонового діальдегіду встановлюють рівень окисного стресу або в окремих тканинах або через кров і сечу загальний його рівень [36,41,42].

Рівень малондіальдегіду зростає при кардіоваскулярних захворюваннях. Помітні підвищення при ішемії та реперфузії. Наявні дослідження по гострому інфаркту міокарда (штучно стимульованому ін'єкцією ізопропернолу гідрохлориду) у щурів. Було виявлено підвищення рівня малондіальдегіду у тканинах, при збереженні сталого рівня малондіальдегіду в сироватці крові [43].

Зараз визначення малонового діальдегіду проводиться в деяких діагностичних лабораторіях методом вискоєфективної рідинної хроматографії. Зазначають як референтне значення результати визначення в венозній крові нижче 1,2 мкмоль/л, а як потребуючим високої уваги перевищення 100 мкмоль/л. При цьому показаннями до задачі аналізу на цей показник є ризик розвитку ішемічної хвороби серця, а також контроль окисного стресу на фоні лікування [44].

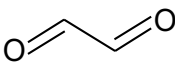
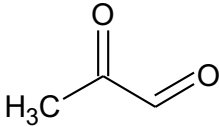
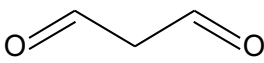
Гексеналь та продукти взаємодії з тіобарбітуровою кислотою (до яких входить малондіальдегід, але не є селективно реагуючим) використовуються в дослідженнях ефективності дії антиоксидантів, вітамінів та дієтичних добавок. При цьому наприклад вміст цих індикаторів перокиснення ліпідів в м'ясі кроликів після їх вирощування на дієті з досліджуваними дієтичними добавками [45].

Навіть при утворенні діальдегідів в процесі метаболізму, їх поява і присутність може наносити шкоду. За мутагенністю їх можна порівняти з наступними (ряд в порядку зростання токсичності): малоновий діальдегід, 2-гексеналь, кротоновий альдегід, акролеїн, гліоксаль, глутаровий альдегід, метилгліоксаль [18].

Токсичність, а також легкість поширення сполук у повітрі чи водоймах, частково залежить від їх молекулярної маси і леткості (яку виражають через K_n). Ці дані для обраних альдегідів наведено в таблиці 1.2.

Таблиця. 1.2.

Фізико-хімічні властивості обраних діальдегідів [34].

	гліоксаль	метилгліоксаль	малондіальдегід
Хімічна формула	$C_2H_2O_2$	$C_3H_4O_2$	$C_3H_4O_2$
Структура			
Молекулярна маса, г/моль	58,03	72,06	72,06
$T_{кип.}$, °C	104	72	108 (теор.)
K_n, атм·м³/моль	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (теор.)	10^{-7} (теор.)
logP	-0,5	-0,3	-0,4
Густина, г/см³	1,3	1,2	1,0(теор.)
logP ПФБГА-деривату (розрах. PubChem)	4,8	4,8	-
logP ПФБГА-деривату (розрах. ChemSketch)	5,3	5,2	3,6

1.2.3. Заборонені харчові барвники: властивості, визначення.

Оскільки альдегіди доволі леткі та нестійкі сполуки, які часто потребують проведення дериватизації до визначення, про що буде сказано далі в пункті 1.3., їх вилучення зі зразка ускладнюється врахуванням умов дериватизації, присутністю надлишку дериватизуючого реагенту. Для дослідження матеріалів синтезованих в даному дослідженні, в частині роботи барвники використовувались як модельні сполуки, подібні за будовою, полярністю та гідрофобністю (оціненою за коефіцієнтами гідрофобності $\log P$) до дериватів альдегідів (найбільш подібні до ДНФГ дериватів), вилучення яких можна вивчати спектрофотометрично. При цьому, щоб проведені дослідження мали практичне використання в подальшому, такий модельний аналіт був обраний із врахуванням наявності потреби в його визначенні в реальних об'єктах.

Серед барвників широкий клас сполук складають азо-барвники, синтетичні, яскравого забарвлення сполуки, поширені у текстильній, харчовій та косметичній промисловості. Багато азобарвників можуть виявляти канцерогенну дію та спричиняти алергічні реакції [46,47]. Канцерогенність залежить від структури і механізму розкладу барвника. Судан I барвник ($\log P_{\text{розрах.}} 4,2$), також відомий як розчинник жовтий 14, 1-фенілазо-2-нафтол належить до заборонених до використання в продуктах харчування барвників, може спричиняти розвиток ракових пухлин. Іноді Судан I виявляють в таких продуктах як яйця, м'ясо, спеції (особливо чилі), соуси та в деяких напоях [48].

1.3. Дериватизація і хроматографія альдегідів.

До ускладнень, що виникають при аналізі альдегідів можна віднести їх нестабільність та леткість. Альдегіди реагують з киснем повітря до карбонових кислот, що може впливати на визначення. Можливим варіантом усунення цієї проблеми є дериватизація.

Дериватизація передбачає проведення хімічної реакції з визначуваними сполуками для переведення їх в похідні – деривати, що придатні для визначення.

Це або переведення у інші сполуки, задля можливості їх детектування, наприклад у забарвлені сполуки для спектрофотометричного детектування, або надання їм властивостей необхідних для проведення розділення – зокрема дериватизація перед хроматографічним визначенням. В останньому випадку, дериватизація сприяє покращенню чутливості внаслідок покращення розділення, збільшення симетрії піків.

Серед інших причин проведення дериватизації:

- якщо необхідно підвищити леткість сполук;
- для зміни полярності сполуки;
- для покращення вилучення аналіту при екстракції;
- щоб забезпечити термічну стабільність;
- щоб поділити хіральні сполуки, енантіомери [41].

Існують варіанти проведення дериватизації у розчина або на сорбенті. Якщо розчинність реагенту невисока, проведення реакції у розчині ускладнюється [7]. Проведення дериватизації може бути небажаним, оскільки це додатковий етап, тобто підвищується тривалість аналізу, і як і на усіх інших етапах пробопідготовки, залишається ймовірність внесення забруднень, може підвищитись похибка вимірювання.

Карбонільна група досить реакційно здатна, тож існує багато різних реакцій дериватизації. Вибір залежить від методу детектування, очікуваних матриці та рівня концентрацій. Дуже поширеними є дериватизація з утворенням гідразонів чи оксимів як похідних [49]. Для рідинної хроматографії давно відомим та поширеним є дериватизація за участі 2,4-динітрофенілгідразину, а для газової хроматографії О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)-гідроксиламіну (ПФБГА) (рис.1.7). Зокрема визначення карбонільних сполук у природних водах, та а також очищених водах, та після озонування та УФ обробки, методом ВЕРХ на колонці з силікагелю з октадецильними групами за участі 2,4-динітрофенілгідразину широко описана в роботах Мілюкіна М.В. [28,29,50].

При цьому можливим є використання УФ-детектування, а також використання хромато-мас-спектрометрії. Крім того зустрічається дериватизація з використанням пентафлуорофенілгідазину, 2,4,6-трихлорофенілгідазину, пентафлуоро-бензилброміду та бензилгідроксиламіну [51,52]. Бензилгідроксиламін наприклад є дещо дешевшою альтернативою ПФБГА, однак деривати мають меншу леткість, а ПФБГА має суттєву перевагу у чутливості при використанні електрон-захоплювального детектора, який чутливий до атомів фтору (галогенів).

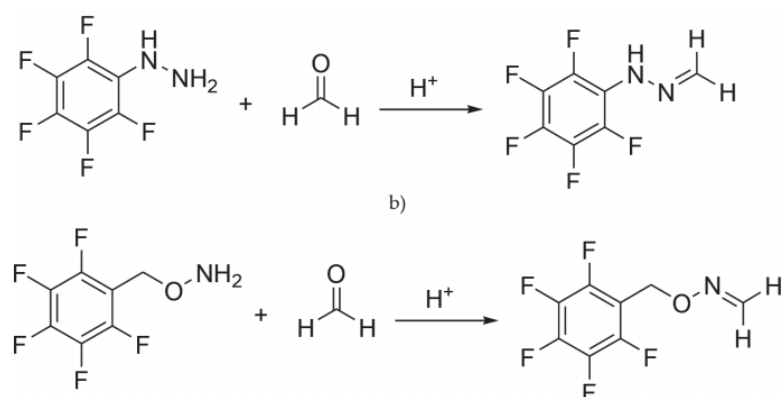


Рис. 1.7. Реакції дериватизації формальдегіду з пентафлуорофенілгідазином, та з О-(2,3,4,5,6-пентафлуоробензил)-гідроксиламіном [51].

ПФБГА не без причини часто використовується. Реакція карбонільних сполук з ПФБГА проходить кількісно при кімнатній температурі, похідні придатні до газохроматографічного визначення, оскільки є леткими та не розкладаються при підвищенні температури [53]. Розчинність у воді дериватизуючого реагенту є суттєвою перевагою, враховуючи що пробами часто є водні розчини, але за потреби дериватизація проводиться і в інших розчинниках, наприклад метанолі [54]. Особливістю реакції є утворення двох ізомерів, причому відтворюваність співвідношення між ними від реакції до реакції невідома [55].

Малоновий діальдегід є по своєму особливим – для його визначення найпоширенішою є дериватизація з тіобарбітуровою кислотою (ТБК) [56], хоча й інші реакції дериватизації альдегідів також використовують (рис.1.8) [42].

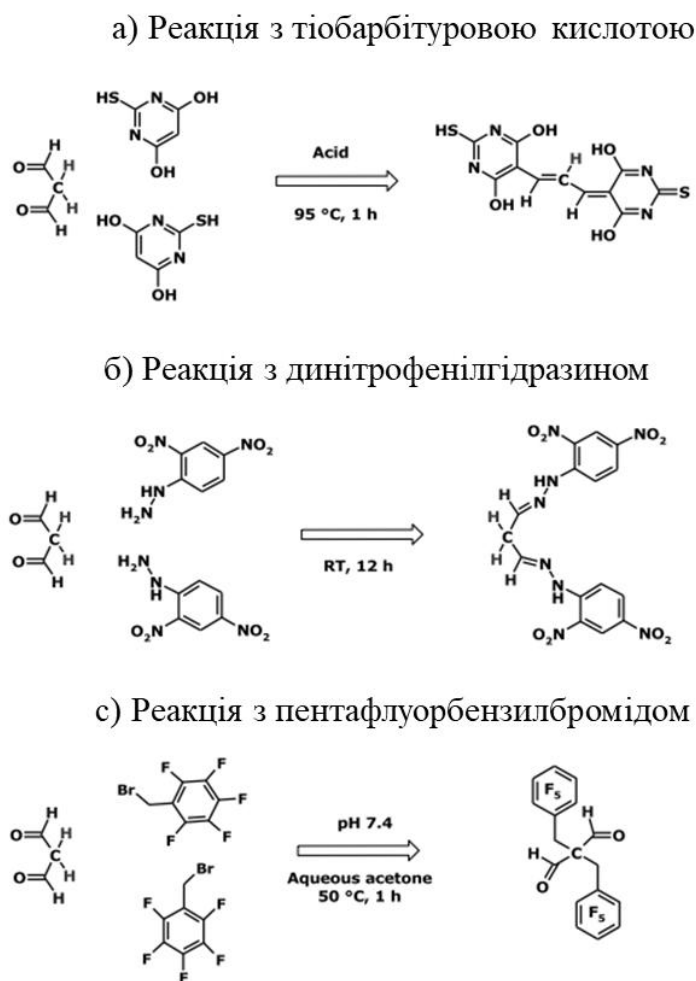


Рис.1.8. Реакції дериватизації малонового діальдегіду [42].

Однак метод з використанням тіобарбітурової кислоти має суттєві проблеми з селективністю визначення [56,57]. Реакція потребує додаванням високої концентрації кислоти при високій температурі – більше 90°C протягом 90 хв. у кислому середовищі, після чого проводять спектрофотометричне визначення. Тож етап нагрівання може спричиняти зниження сигналу внаслідок проходження олігомеризації (рис.1.9). Використання методу з тіобарбітуровою кислотою не завжди придатне для визначення малонового діальдегіду як при аналізі продуктів харчування [57], так і при аналізі біологічних об'єктів [58].

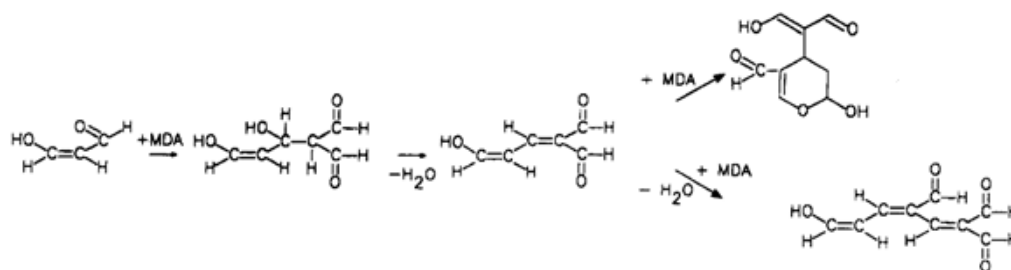


Рис.1.9. Формування олігомерів молекулами малонового діальдегіду у водному середовищі [37].

Серед вказаних способів дериватизації наступними кроками є хроматографічне визначення. Більш екологічним при цьому є газова хроматографія, яка не створює відходів органічних розчинників, як рідинна хроматографія. Для обох методів достатньо стандартним підходом є застосування внутрішніх стандартів. Внутрішній стандарт – речовина подібна до аналіту, але не присутня в пробі зразка, додавання якої має на меті контроль можливого впливу матриці проби чи похибок введення проби на результат визначення. Неправильний вибір аналіту призводить до похибок, оскільки ми припускаємо, що сторонні неконтрольовані умови впливатимуть на визначення аналіту і стандарту однаковим чином. Якщо аналіт і стандарт значно відрізняються за властивостями, таке припущення призводить до неточності результатів [59]. Одним з можливих внутрішніх стандартів для ПФБГА-дериватів є декафлуоробіфеніл [55].

1.4. Комерційно доступні та синтезовані в лабораторії покриття та файбери.

Стабільні покриття для ТФМЕ, зокрема сорбційної екстракції на якірцях мішалки, можуть бути отримані за допомогою адгезії, методів, що включають молекулярний імпринтинг, технології золь-гель синтезу або синтез монолітів [13,60]. На сьогоднішній день сорбційна екстракція на якірцях мішалки є зручною, але може бути обмежена у виборі матеріалів покриття. Синтезовані в лабораторії покриття для мішалок можуть бути відносно легкою і дешевою альтернативою комерційно доступним, що дозволяє проводити пробопідготовку

за менших витрат, а також вони можуть бути більш придатними для конкретних цілей. Тверда фаза з молекулярним відбитком, отримана методом суспензійної полімеризації з імітаційним шаблоном, є прикладом синтезу сорбційного матеріалу для дуже селективного вилучення Суданових барвників [48].

Аналіз харчових продуктів, наприклад, аналіз спецій, вимагає ретельного очищення зразка для відокремлення аналіту від матриці, щоб забезпечити селективність визначення і продовжити термін служби ВЕРХ-системи. Жоу та його колеги виконали роботу з розробки модифікованих каркасним матеріалом з графен оксиду на дроті з нержавіючої сталі для сорбційної екстракції на якірці мішалки з подальшим визначенням Суданових барвників у зразках озерної води та фруктових соків [61].

Деякі попередні дослідження стосовно ТФМЕ також проводились нашою науковою групою раніше. На хімічному факультеті КНУ ім. Шевченка, І.Б. Захарків провів роботу по розробці методик з використанням різних методів мікроекстракції, зокрема з використанням ТФМЕ на комерційно доступному волокні з матеріалом ПДМС-ДВБ, так він проводив вилучення та визначення аліфатичних альдегідів після дериватизації з ПФБГА [3,62].

1.5. Особливості синтезу покриттів для твердофазної екстракції та мікроекстракції.

М. А. Азенья, П. Дж. Ногейра та А. Ф. Сілва зазначали недоліки наявних ТФМЕ фایберів: відносно низька рекомендована робоча температура, нестабільність і набухання в органічних розчинниках, поломка волокна, зішкріб покриттів і згинання голки. Для комерційних файберів на кремнеземному волокні, такі проблеми наявні досі. Деякі з цих проблем усуваються при ковалентному зв'язку полімерної фази з підкладкою за допомогою золь-гелю, але саме взяття за основу металевого дроту замість кремнезему чи кварцового волокна вирішує проблему ламкості і крихкості, що призводить до поломки. Тож

в своїй роботі вони презентували виготовлення покриття для ТФМЕ на титановому дроті [63]. Тож, пошук і дослідження нових покриттів, способів їх нанесення і використання активно продовжується.

1.5.1. Золь-гель синтез.

М. А. Азенья, П. Дж. Ногейра та А. Ф. Сілва зазначають, що недоліки традиційних волокон ймовірно спричинені відсутністю належного хімічного зв'язку сорбційного покриття з поверхнею волокна. Технологія виготовлення покриттів за золь-гель синтезом забезпечує ефективний спосіб включення органічних складових в неорганічні структури при синтезі в розчинах за досить м'яких умов. Утворені покриття мають міцну адгезію до субстрату завдяки хімічному зв'язку, що досягається реакцією конденсації між гідроксильними групами на поверхні кремнезему і золь-гель структур з ОН-групами. За певних умов алкоксисилани і гідросилани здатні утворювати зв'язки Ti-O-Si [63].

Схема синтезу на прикладі реакції з ТЕОС та ПДМС з ОН-кінцевими групами наведений на рис.1.10 [12]:

- 1) Спершу проходить каталітичний гідроліз ТЕОС за допомогою трифлуорооцтової кислоти.
- 2) Наступною відбувається реакція поліконденсації гідролізованого ТЕОС.
- 3) Продовжується конденсація гідролізованого ТЕОС з ПДМС з ОН-кінцевими групами, йде нарощування ланцюга.
- 4) Після нанесення на підложку утворюється хімічний зв'язок ТЕОС-ПДМС ланцюгів з ОН-групами на поверхні скла.
- 5) Останньою, при нагріванні за висушування в сушильній шафі, проходить дезактивація зв'язаного кінцевих груп ТЕОС-ПДМС за допомогою деактивуючого реагенту.

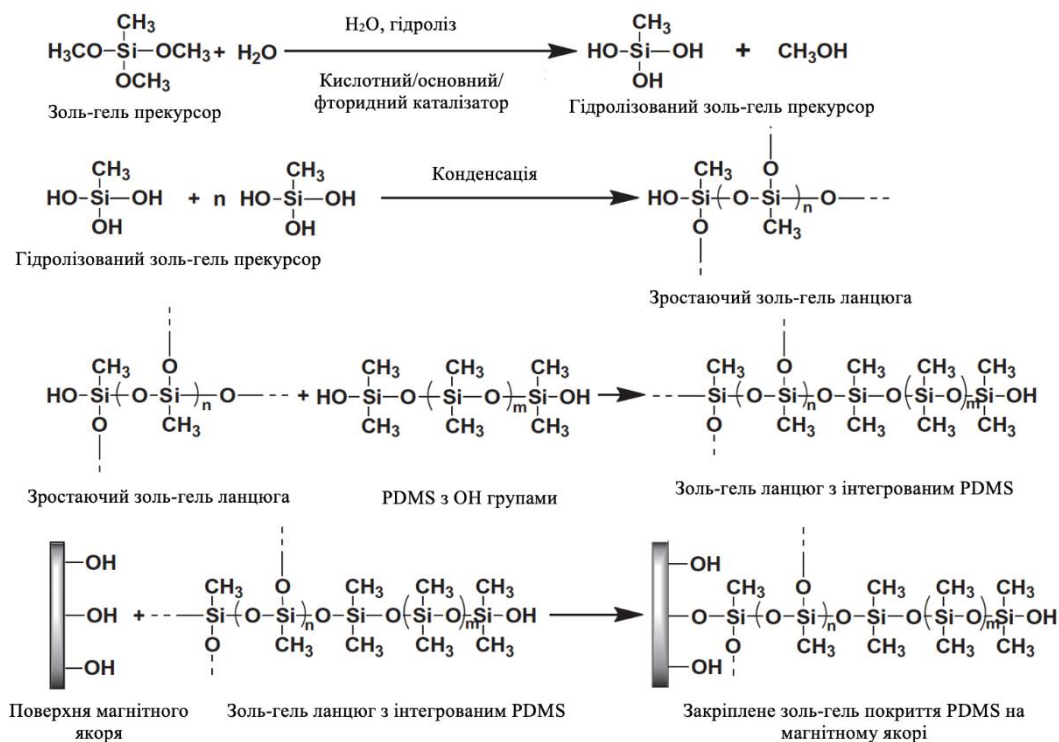


Рис.1.10. Схема проходження реакцій під час золь-гель синтезу [5].

Як очевидно з назви в процесі при змішуванні компонентів формується золь. Золь можна визначити як стійку суспензію колоїдних твердих частинок у рідині. Для існування золю тверді частинки, щільніші за рідину, повинні бути достатньо малими, щоб сили направлені на їх диспергування, були більшими, ніж сила гравітації. З часом золь переходить у гель. Момент переходу від золю до колоїдного або полімерного гелю відомий як точка гелеутворення. Гель можна визначити як пористу тривимірну взаємопов'язану тверду мережу, яка стабільно розширюється в рідкому середовищі. Якщо тверда мережа складається з колоїдних частинок, гель називається колоїдним. Якщо тверда сітка складається з макромолекул, що знаходяться в полімерному розчині, гель називається полімерним [64]. Якщо більша частина рідини видаляється і всередині гелю залишаються лише її залишкові сліди, отримана суха форма, часто дуже крихка, називається ксерогелем або аерогелем, залежно від способу висушування.

Варто зауважити, що на властивості золь-гель гібридних органічно-неорганічних матеріалів, впливають природа і тип прекурсорів; співвідношення

прекурсору та води; каталізатори (кислоти, основи, фториди) та їх концентрація; рН розчину; тип та кількість органічного розчинника, інші умови реакції (наприклад, температура та вологість); а також умови витримки, нанесення і висушування покриття після гелеутворення [5].

Варто відмітити, що за золь-гель синтезом отримують не лише плівки на поверхні, а й інші матеріали, зокрема і наночасточки [65].

1.5.2. Склад сумішей для золь-гель синтезу.

При підборі складу суміші в першу чергу необхідно визначитись з способом проходження реакції: в кислому чи лужному середовищі. При цьому середовище відіграє роль каталізатора, прискорюючи або етап гідролізу (кисле середовище), або конденсації (лужне середовище) [66,67]. Від цього змінюється характер зростання ланцюга і розміру часточок (рис.1.11). В одній з робіт середовище змінювали впродовж синтезу, намагаючись отримати ксерогелі заданої морфології [68].

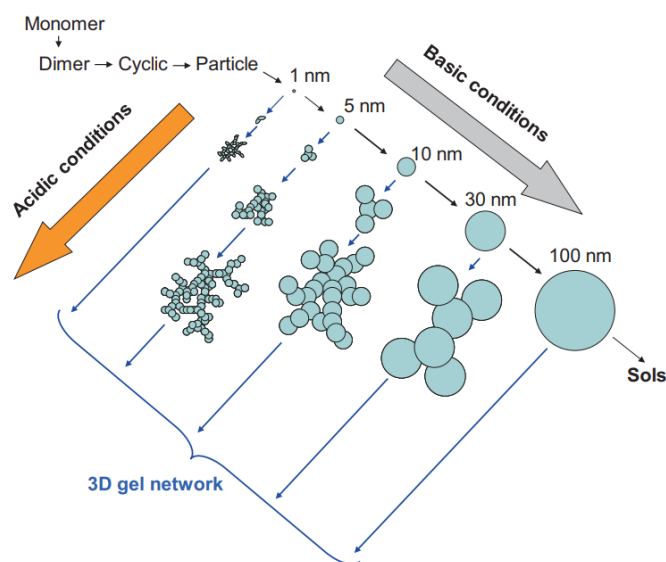


Рис.1.11. Схема формування золю та гелю залежно від кислотності середовища [66,67].

До складу золь-гель суміші входять золь-гель прекурсори (часто це алкоксисилани), золь-гель активний полімер, каталізатор, розчинники, за потреби добавки і порогени.

В якості активного полімеру використовують різні полімери, з врахуванням поставленої задачі. У статті Ес-хагі та авторів описується синтез трьох типів покриттів на різній основі: покриття з ПДМС з кінцевими ОН-групами, покриття з поліетиленгліколем, та покриття з полімером Ucon NTF 14 (полі(етиленгліколь-пропіленгліколь) монобутиловий естер), які використовували для нанесення на титановий дріт для ТФМЕ [69]. Для сорбції бензолу, толуолу, етилбензолу і ксилолів покриття на основі ПДМС з кінцевими ОН-групами показало себе найкраще.

М. А. Азенья, П. Дж. Ногейра та А. Ф. Сілва синтезували покриття з ПДМС з кінцевими ОН-групами (180 мг), МТМОС (300 мкл) трифлуорооцтової кислоти з 5% води (200 мкл), які вносили у пробірку для полімеразної ланцюгової реакції і перемішували при 2200 об./хв протягом 30 с. Після розділення фаз (5 хв.) верхній шар видаляли шприцом, а нижній шар використовували для нанесення покриття на титановий дріт методом занурення в золь (діп-коатінг) [63]. Цей спосіб вони перейняли з відомої до цього статті 1997 року авторів С. Л. Чонг, Д. Ванг, Д. Д. Хейс, Б. В. Вілвайт та А. Малік [60], й застосували суміш до титанового дроту, яке потім перевіряли на довговічність використання для ТФМЕ на суміші бензолу, толуолу та етилбензолу протягом 100 циклів на дію етанолом та витримкою при 300 °С [63].

Кім, Кабір та Малік готували розчин золь шляхом ретельного вортексного перемішування ПДМС з кінцевими ОН-групами (50 мг), золь-гель-попередник ізопропоксид титану (IV), (50 мкл), два розчинники (метиленхлорид і 1-бутанол, по 200 мкл), суміш двох реагентів для дезактивації поверхні ГМДС (8 мкл) і поліметилгідроксидоксан (2 мкл) каталізатор трифлуорооцтової кислоти 27% (18 мкл). Верхній прозорий розчин переносили в іншу пробірку, потім центрифугували протягом 5 хв (при 13 000 об./хв.) і далі використовували для покриття капіляра для мікроекстракції з плавленого кремнезему [70].

В дослідженні ПДМС плівок для сорбції нітроароматичних сполук (в роботі Полікуїта та інших, 2018), теж використовували досить стандартний підхід:

золь-гель розчин прекурсорів складався з макромономеру (ПДМС з кінцевими ОН-групами), зшивача метилтриетоксисилану (МТЕОС), деактивууючого агента – полімеру поліметилгідроксилану (ПМНС), розчинника та кислотного каталізатора (95% трифлуорооцтової кислоти) [71].

Молярна маса ПДМС використаного в роботі зазначається далеко не в кожній статті, що однак є важливим фактором [71]. Полікуйт у роботі з співавторами, окремо дослідив це питання (для тонких ПДМС плівок для сорбції нітроароматичних сполук). Досліджувались ПДМС різної в'язкості, а саме макромономері полі(диметилсилоксану) з гідроксильними кінцевими групами з 25 сСт (400-700 г/моль), 750 сСт (18 000 г/моль) та 18 000-22 000 сСт (75 000 г/моль). В'язкість виступає як альтернативна характеристика певному діапазону молярних мас. Плівка ПДМС, попередньо виготовлена з макромономеру ПДМС 750 сСт, мала найбільшу сорбційну ємність аналіту та була найефективніша для попереднього концентрування нітроароматичних парів, збільшуючи концентрацію для аналізу на 2 порядки при використанні плівки для попереднього концентрування [71].

У роботі Далода та колег були синтезовані гібридні титан-вмісні ПДМС плівки із застосуванням ПДМС з кінцевими ОН-групами різної в'язкості (25 сСт, 50 сСт і 750 сСт) та титан ізопропоксиду з різним молярним співвідношенням компонентів (2:1, 5:1, 10:1, 15:1 і 20:1). Однак синтез проводився для використання плівок для оптики, і основна увага приділялась оптичним характеристикам. Автори встановили наявність включень TiO_2 в матеріал, і хоча не робили однозначних висновків щодо вибору молекулярної маси, серію покриттів з використанням ПДМС з в'язкістю 25 сСт сушили при кімнатній температурі, а потім лише при 50 °С через утворення бульбашок і тріщин при більш високих температурах, а ПДМС 750 сСт містив найменшу кількість (та найменші за розміром) нанодомени TiO_2 [72].

В літературі відоме використання золь-гель синтезу за участі органічно модифікованих прекурсорів, тобто прекурсорів з певними функціональними

групами. Малік, Кулкарні зі співавторами приготували розчин для золь-гель покриття з використанням 50 мг ПДМС з ОН-кінцевими групами, 50 мкл 3-ціанопропілтриетоксисилану і 50 мкл ТЕОС, які розчиняли в 700 мкл дихлорметану, потім додавали 10 мл ГМДС і 50 мл трифлуороцтової кислоти (з 5% води), і перемішували протягом 2 хв. Отриманий розчин центрифугували при 14 000 об/хв протягом 5 хв, і прозорий супернатант розчину золю переносили в інший чистий флакон. Цей розчин використовували для заповнення гідротермально обробленого капіляра з плавленого кремнезему за допомогою пристрою для заповнення під тиском гелію [73]. Таке поєднання полярного і неполярного матеріалу дало можливість використання капіляру для полярних і неполярних сполук (феноли, спирти, жирні кислоти, ароматичні аміни).

1.5.3. Способи нанесення та висушування покриттів.

Спосіб нанесення значною мірою зумовлюється формою підложки. Правильний спосіб нанесення та добре підібрані умови висушування запобігають формуванню тріщин та дають на виході рівномірні покриття бажаної товщини.

При виготовленні волокна на титановому дроті, за дослідженнями М. А. Азенья, П. Дж. Ногейра та А. Ф. Сілва, його занурювали в 1 моль/л NaOH на одну годину для збільшення кількості поверхневих титанольних груп, промивали 0,1 моль/л HCl, водою і метанолом. Потім приклеювали дріт до частин комерційного пристрою для ТФМЕ приєднували до ручного тримача для ТФМЕ виробника Supelco для процесу нанесення покриттів. Дріт вертикально занурювався (на 1 см) всередину ПЛР-пробірки, що містила золь-гель суміш, на 20 хв при кімнатній температурі. Після закінчення цього періоду волокно втягували всередину голки, а потім кондиціонували 30 хв при 300 °C в потоці азоту в випарнику газового хроматографа [63].

В іншій статті автори також наносили покриття на титановий дріт, вертикально занурюючи його в розчин золю на 20 хв. На 1 см зовнішньої поверхні кінця дроту утворювалося золь-гель покриття, і таке нанесення повторювали тричі (залежно від складу суміші золю використовуючи суміш повторно чи готуючи свіжу: з одним золь-розчином на основі ПДМС, але зі свіжоприготовленими розчинами на основі ПЕГу і полімеру Укон (полі(етиленгліколь-пропіленгліколь) «Ucon»). Потім підготовлене волокно поміщали в сушильну шафу при кімнатній температурі на 24 години і кондиціювали при 250 °С під гелієм протягом 2 годин в інжекторі газового хроматографа. Потім волокно повторно кондиціювали при потрібній температурі до отримання стабільної базової лінії ГХ [69].

В деяких дослідженнях покриття наноситься на скляні підкладки шляхом розпилення. Для цього потрібен спеціальний розпилювач, щоб забезпечити рівномірне розпилення дрібних крапель для утворення рівномірного прозорого покриття. Покрите скло після цього сушиться в печі при 80°C протягом 40 хв., потім при 100°C, 150°C, 200°C, 250°C і 300°C протягом 90 хв [74].

При нанесенні покриттів на внутрішню поверхню використовують пристрої для заповнення під тиском гелію [73], іноді це проводять використовуючи наявну хроматографічну систему.

В роботі Ібрагіма та його колег нанесення золю на якірці магнітної мішалки методом занурення оптимізували, тобто обирали умови підготовки підложки, тривалість занурення, кількість повторних занурень, температура, тривалість висушування. Для всіх золь-гель сумішей був отриманий прозорий розчин, який був використаний для занурення і нанесення покриття на скляну мішалку, занурення проводили тривалістю 1 год. двічі, нагрівання проводили до 80°C і висушували 5 год [12].

1.6. Способи дослідження та важливі характеристики покриттів.

Статті по синтезу і використанню покриттів часто мають досить різний характер. Найявні статті, фокус уваги яких в першу чергу спрямовано на аналітичні характеристики методик, сорбційні властивості, вилучення аналітів на покриттях. В інших, часто це стосується статей з покриттями не для сорбції, а для захисту поверхні чи використання в оптиці, наведено детальні умови синтезу й охарактеризовано фізичні властивості й склад покриттів.

Поширеним методом визначення складу є застосування ІЧ спектроскопії. Це і роботи Полікуїта та його колег, які для дослідження ПДМС плівки використали інфрачервону спектроскопію (ІЧ) [71]. У роботі Далода використовували ІЧ спектроскопію, спектроскопію видимого діапазону і Раман спектроскопію [72].

Цікаву інформацію щодо гідрофобності поверхні може дати доволі нескладний метод – вимірювання кута змочування, що несе додаткову інформацію про поверхню покриття. У роботі Далода виявили залежність кута змочування від вмісту нанодоменів TiO_2 (при збільшенні вмісту нанодоменів TiO_2 спостерігалось зменшення кута змочування від 126° до 91°). Збільшення молекулярної маси використовуваного ПДМС з кінцевими ОН-групами полімеру навпаки збільшувало кут змочування (для тих же покриттів з вмістом титан оксиду та включеного в полімер титану) [72]. Ву і колеги використовували вимірювання кута змочування для оцінки морфології поверхні плівок [74]. ІЧ спектроскопія були використані і для оцінки складу покриттів на якірцях мішалки, одержаних з сумішей золю з компонентами в різних пропорціях [12].

У статті Полікуїта та його колег термічну стабільність ПДМС плівок визначали за допомогою термічного аналізатора, товщину плівок визначали за допомогою профілометра поверхні. Крім цього вони досліджували топологію поверхні плівок за допомогою атомно-силового мікроскопа [71]. В іншій статті (Ву і колег), профілометрія теж використовувалась для виміру товщини плівки, при цьому частина підкладки була закрита скотчем при нанесенні покриття, яке було потім знято, і по цій межі і визначали товщину покриття [74].

Метод порошкової дифракції може використовуватись для покриттів кристалічної будови, зокрема для покриттів на основі чи з великим вмістом титану (діоксиду титану), для визначення складу фаз і розмірів кристалітів [75].

Фотографії під оптичним мікроскопом дозволяють побачити морфологію поверхні на макрорівні [75], що дає більше деталей ніж візуальний огляд «на око». Безумовно, для достовірної і найбільш детальної інформації про поверхню використовують скануючу електронна мікроскопія (SEM), яка дає можливість оцінити поверхню матеріалу, оцінити рівномірність, пористість, зробити припущення щодо доцільності чи вибору того чи іншого покриття [69,73]. SEM підходить і для одержання зображень покриттів на якірцях мішалки й оцінки пористості матеріалу [12].

1.7. Висновки з огляду літератури.

З наведеної інформації варто відмітити, що альдегіди це сукупність достатньо різних за природою сполук. Коротколанцюгові, довголанцюгові, з ароматичними кільцями, з одною, двома чи більше карбонільних груп – ці сполуки, переважно леткі і середньої полярності, можуть мати достатньо різні властивості, що часто упускається при розробці методик їх визначення. При цьому широкий діапазон об'єктів, де їх визначення потрібне, підлягає аналізу задля контролю впливу на здоров'я (у повітрі, природних водах, тощо), визначення якості харчових продуктів (аромат вин, ферментованих напоїв, чаїв, кави, тощо; окиснення ліпідів і утворення токсичних продуктів в оліях, жирах, м'ясі), контролю окисного стресу та інших захворювань в організмі людини чи піддослідних тварин (в тканинах, крові, плазмі, сечі).

Аналіз літературних джерел показав, що для забезпечення необхідних селективності і чутливості серед можливих методів аналізу найчастіше використовують хроматографію, газову та рідинну. При цьому вибір детектора обумовлюється доступністю чи чутливістю, а задля детектування й більш успішного розділення альдегіди піддають дериватизації з переведенням в

придатні для детектування сполуки (стійкі, для газової хроматографії – леткі, для ВЕРХ з діодно-матичним детектором – у забарвлені сполуки). Розробка методик для пробопідготовки альдегідів продовжується і досі, задля зниження затрат, підвищення чутливості, усунення проблем селективності визначення та втрат при пробопідготовці. В літературі багато уваги зосереджено на аналізі переважно коротколанцюгових альдегідів, зокрема формальдегіду, й розроблені методики ТФМЕ для аліфатичних альдегідів. Визначення ароматичних альдегідів в літературі широко не описано. Важливо пам'ятати, що розробка одної методики для великої сукупності альдегідів з усередненими умовами призводить до втрати чутливості для окремих альдегідів.

Комерційні пристрої і покриття ТФМЕ дозволяють провести ТФМЕ однак мають свої обмеження, зокрема високу вартість і крихкість волокна. Окремою проблемою залишається обмежений вибір покриттів для ТФМЕ на волокні, зокрема лише два комерційно доступних варіанти для ТФМЕ на якірцях мішалки, що обмежені у ефективності вибіркової сорбції, зокрема для сполук середньої полярності, як альдегідів. Проблемами розроблених у лабораторіях покриттів є складність та дороговизна синтезу, відсутність інформації про стабільність покриттів при використанні, відтворюваність синтезу.

З метою розширення вибору типів сорбційних покриттів для ТФМЕ, здешевлення проведення аналізу, підвищення ступеня вилучення і вибіркової сорбції для сполук середньої полярності, до яких відносять ПФБГА деривати альдегідів, актуальною задачею є синтез нових покриттів для твердофазної мікроекстракції альдегідів, які будуть більш ефективними і селективними по відношенню до аналітів, стійкими до органічних розчинників і мати достатній термін використання. Шляхом для вирішення такої задачі є синтез нових органокремнеземних покриттів за золь-гель методом, при цьому застосування прекурсорів, органічних розчинників, спеціальних добавок різної природи в різних пропорціях дозволяють отримати ефективні, термо- і хімічностійкі, рівномірні, відтворювані покриття.

РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Використані прилади, матеріали і реактиви.

Для виконання експериментальної частини роботи було використано:

- розчинники: метанол («SupraSolv» для ГХ/МС, 99%) етанол («Sigma-Aldrich», >95%), ацетонітрил («Sigma-Aldrich» для ВЕРХ >99,9%), ацетонітрил («Scharlau» для ВЕРХ 99,98%), гексан («SupraSolv» для ГХ, >98.0%), дихлорометан (чда), етилацетат (чда), ізопропанол (чда), діоксан (чда);
 - дистильована, бідистильована, деіонізована вода;
 - кислоти: сульфатна (розбавлена, чда), хлоридна (концентрована, чда), оцтова (розбавлена, чда.), нітратна(розбавлена, чда.), трифлуороцтова (99%).
 - основи, гідроксиди та солі: хлорид натрію («Sigma-Aldrich» ACS >99.0%), гідроксид натрію («Sigma-Aldrich» ACS >98.0%), гідроксид калію (чда), амоній хлорид (чда), амоній гідроксид (чда), натрій ацетат («Sigma-Aldrich» >99%);
 - дериватизуючі реагенти: бензилгідроксиламін (БГА) (для дериватизації у ГХ >97.0%), О-2,3,4,5,6-пентафлуоробензил гідроксиламін (ПФБГА) у формі гідрохлориду («Sigma-Aldrich» для дериватизації у ГХ >99.0%), 2,4-динітрофенілгідразин ДНФГ (чда);
 - хроматографічні стандарти: декафлуоробіфеніл («Sigma-Aldrich» 99%);
 - альдегіди, діальдегіди та сполуки для їх синтезу: формальдегід (фарм. стандарт, розчин 1 мг/мл), 2-фуральдегід (фурфураль) («Fluka» ACS >99.0%), бензальдегід («Sigma-Aldrich» 99%), 2,4-диметилбензальдегід (>99%), 4-метоксибензальдегід (>99%), гліюксаль (розчин 40% у воді, «Sigma Aldrich» для ВЕРХ дериватизації), метилгліюксаль(розчин 40% у воді, «Sigma Aldrich» ACS), тетраетоксипропан («Sigma-Aldrich» ≥96%);
 - барвники: Метилловий жовтий (4- диметиламіноазобензол) («Реахим» чда), 1-фенілазо-2-нафтол (Судан I) («Реахим» чда), Родамін 6Ж («Реахим» чда);
 - силани: тетраетоксисилан , метилтриетоксисилан («Sigma-Aldrich» «purum» 99%), метилтриметоксисилан («Sigma-Aldrich» «purum» ≥98.0%),

ізопропоксид титану («Sigma-Aldrich» $\geq 97.0\%$), фенілтриетоксисилан («Sigma-Aldrich» 98.0%), фенілтриметоксисилан («Sigma-Aldrich» 97%), ціанопропілтриетоксисилан («Sigma-Aldrich» 98.0%), 3-амінопропілтриетоксисилан («Sigma-Aldrich» 99%) та біс(триметоксисилілпропіл)амін («Sigma-Aldrich» $\geq 90.0\%$), N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилан («Sigma-Aldrich» for synthesis $\geq 97\%$);

- полімери: ПДМС з кінцевими ОН групами («Sigma-Aldrich» 750 сСт (481963)), ПЕГ («Sigma-Aldrich» середня Mr 300), ПЕГ («Sigma-Aldrich» середня Mr 6000);

- ПАРи та інші сполуки: Тритон X-100 («Supelco» для ГХ (1.12289)) гексаметилдисилазан, поліметилгідросилоксан («Sigma-Aldrich» Mr 1700 – 3200 (source MKCJ7361)).

Окрім реагентів в роботі використовувались наступні матеріали:

- Файбери для ТФМЕ з покриттям ПДМС/ДВБ фірми «Supelco».
- витратні матеріали для хроматографа: гелій газоподібний (стиснений), марки 5,5, чистота 99,9995%; водень газоподібний технічний, марки А, чистота 99,99%; безмасляний компресор повітря ОМА OL 2/25 (Італія)

- Інші матеріали: скляний посуд, мікропробірки Епендорф, фільтрувальний папір «синя стрічка» та фільтри «Whatman» 0,2 мкм, дріт сталевий діаметром 0,1 мм, 0,2 мм, 0,3 мм, 0,4 мм, дріт титановий діаметром 0,3 мм, скляні якорі для магнітної мішалки довжиною 1 см, скляні пластинки 1 см² (нарізані з скелець для мікроскопії).

Вимірювання проводились з використанням приладів зазначених у переліку:

- спектрофотометр «Shimadzu UV-VIS 2401 PC»
- хроматограф газовий «Agilent Technologies 6890 N» з полуменевіо-іонізаційним детектором
- хроматограф рідинний «Agilent 1100» з діодно-матричним детектором

- мікроскоп оптичний MICROmed XS-8530
- інфрачервоний спектрофотометр Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR р з приставкою Pike MIRacle Single Reflection ATR.
- сушильна шафа
- рН метр «150 МИ» ГРБА2.840.858.
- терези аналітичні «METTLER TOLEDO»
- установка для спін-коатінгу на основі магнітної мішалки «ММ-5, ТУ25-11.834.80»
- магнітна мішалка IKA Werke C-MAG HS-7 (Німеччина);
- ультразвукова баня «Ultrasonic cleaner, Proclean 2.0M ECO»
- центрифуга «ТУ5.375-4261-76, ОПн-8УХЛ4.2»
- система термогравіметричного аналізу NETZSCH STA 449 F1 Jupiter

2.2. Приготування розчинів реагентів.

Буферні розчини були приготовані на початку виконання експериментальної роботи та використовувались після перевірки значення рН на рН-метрі. Були приготовані оцтові буферні та фосфатні буферні розчини для діапазону значень рН 2,0 – 10,0.

У роботі використовувались розчини альдегідів та діальдегідів у метанолі, воді та водно-метанольних сумішах. Вихідні розчини альдегідів з концентрацією в межах 12-15 г/л (0,15-0,09 моль/л) та 1 г/л, а також вихідні розчини гліюксало та метилгліюксало з концентраціями 50 та 85 ммоль/л відповідно були приготовані у метанолі та зберігались у холодильнику (при +4°C) та в темноті. Розбавлені робочі розчини (від 3 ммоль/л і нижче) готувались шляхом додавання розрахованої кількості бідистильованої води до аліквот вихідних концентрованих розчинів альдегідів у день проведення експерименту.

Розчин малонового діальдегіду досить нестабільний і не може бути придбаний як готовий стандарт, тому стандартні розчини концентрацією $4 \cdot 10^{-3}$ М було одержано за гідролізом тетраетоксипропану (ТЕП) у 0,1 М хлоридній

кислоті при кип'ятінні протягом 5 хв., за методикою відомою з літератури [76]. Розчин охолоджувався під проточною водою до кімнатної і використовувався для приготування робочих розчинів. При зберіганні концентрація малондіальдегдіу знижувалась з часом, тож свіжі розчини було приготовано за реакцією гідролізу в день проведення вимірювань.

Розчини внутрішнього стандарту (декафлуоробіфенілу [55]) та дериватизуючих реагентів (ПФБГА, ДНФГ) були приготовані з наважок та використовувались в день приготування. Розчин ПФБГА готували на дистильованій чи деіонізованій воді, декафлуоробіфенілу – залежно від призначення у воді або в ацетонітрилі (в ацетонітрилі його розчинність суттєво вища). Розчин ДНФГ готували в ацетонітрилі.

Модельний розчин з рН 7,4 для імітації плазми крові за йонним складом був приготований шляхом змішування HCl, NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂, Na₂SO₄, тріс-гідроксиметиламінометану, за методикою описаною Кокубо та його групою [77].

Розчини Судану I та Метилового жовтого були приготовані з наважки у відповідних розчинниках (зокрема у гексані, етилацетаті, метанолі, ацетонітрилі). Більшість досліджень проводилась з розчинами з концентрацією барвника $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М.

2.3. Методики визначення альдегідів з використанням ПДМС/ДВБ покриття.

2.3.1. Процедура проведення дериватизації альдегідів.

Методика дериватизації з використанням ПФБГА відома в літературі та була використаною в попередніх роботах [78]. У скляну віалу об'ємом 10 мл вносили 1 мл буферного розчину, також за потреби розчин хлориду натрію, для аналізу модельних зразків додавали розчин суміші альдегідів, а у випадку реальних зразків об'єм проби (до 3 мл), і останнім додавали 0,5 мл розчину ПФБГА. За потреби в розчин було додано розчин декафлуоробіфенілу (як

внутрішнього стандарту [55]), однак його використання ускладнювалось його дуже низькою розчинністю у воді. Після додавання всіх компонентів сумарний об'єм розчину складав 5 мл (за потреби доводили до 5 мл деіонізованою водою), і об'єм газової фази у віалі становив 5 мл відповідно. Після витримування часу відведеного на дериватизацію, аналіти вилучали або рідинною екстракцією (в 2 мл гексану протягом 5 хв), або за методом ТФМЕ.

2.3.2. Процедура проведення волоконної твердофазної мікроекстракції.

ТФМЕ проводилась на волокні з покриттям ПДМС/ДВБ. Вміст віали з зразком, після проведення дериватизації описаної в пункті 2.3.1., нагрівали до заданої температури (досліджуваний діапазон включав від 30 до 90°C) і термостатували при перемішуванні 1000 об./хв. Врівноваження тривало 5 хв. Після цього тримач фایбера закріплювали в підставці над віалою, опускали волокно в газову фазу над розчином на визначений час. Досліджували час сорбції в діапазоні 1 – 60 хв. Після цього проводилась термічна десорбція 2 хв. в інжекторі газового хроматографа.

2.3.3. Умови газової хроматографії.

Газова хроматографія з полуменево-іонізаційним детектуванням здійснювалась на приладі «Agilent Technologies 6890 N». Розділення проводилось на колонці HP-5 30 м, діаметром 0,32 мм, з фазою товщиною 0,25 мкм. Рухома фаза – гелій, швидкість потоку рухомої фази 1,0 мл/хв; режим без ділення потоку. Нагрівання здійснювалось за програмою: 50°C (1 хв.), 50 – 150°C (зі швидкістю нагріву 10°C/хв), 150 – 300°C (зі швидкістю нагріву 20°C/хв), 300°C (3 хв.). Температура випарника 250°C, а температура детектора становила 300°C. При ТФМЕ десорбція проводилась у випарнику протягом 2 хв, а при введенні проб мікрошприцем об'єм інжекції складав 1 мкл.

Результати хроматограм оцінювались за величиною площі піку. Великою для порівняння одержаних результатів між ароматичними альдегідами та діальдегідами в межах однієї залежності було обрано S/S_{\max} – відносну величину

площі хроматографічного піку (площа піку за даних умов поділена на максимальну отриману площу піку на вказаній залежності), щоб не враховувати різницю чутливості полуменево-іонізаційного детектора до різних сполук.

2.3.4. Підготовка та аналіз реальних зразків чаю

Чай заварювали за рекомендаціями по приготуванню зазначеними виробниками на упаковці для оцінки вмісту ароматичних альдегідів у порції, що споживається людиною, з розрахунку 1 пакет (порція) на 200 мл води дистильованою водою температури 100°C. Проби кави попередньо фільтрували через фільтрувальний папір «синя стрічка» та фільтр «Whatman» 0,2 мкм. та розбавляли у 50 разів. Аліквоту чаю вносили без попередньої підготовки проби.

Було проведено аналіз на реальних зразках за діями порядок яких наведено в пункті 2.3.1. та 2.3.2. . При цьому було створено рН=4,0, вміст ПФБГА складав 4,0 ммоль/л, час проходження реакції 30 хв, а ТФМЕ відбувалась за температурі 60°C та тривалості сорбції 30 хв.

Було проведено аналіз на модельних розчинах для побудови калібрувального графіку альдегідів в діапазоні 0,10 – 50 мкмоль/л. Визначення проводилось за градуувальним графіком.

2.4. Умови синтезу нових покриттів.

2.4.1. Підготовка поверхні підложок під покриття.

Скляні підложки та якорі спершу промивали ацетонітрилом, потім дистильованою водою. Занурювали в водний 1,5 М розчин гідроксиду натрію на 2 год. Потім промивали дистильованою водою до нейтральної реакції індикатора на промивні води. Потім занурювали в водний 0,1 М розчин хлоридної кислоти на 30 хв. Після чого промивали дистильованою водою до нейтральної реакції. Усі підложки висушували і зберігали в ексікаторі.

Металевий дріт для використання у якості підложки для фایбера занурювали на необхідну довжину (1 см) у розчини кислот чи їх суміш, наприклад у суміш

хлоридної та нітратної концентрованих кислот (3:1), на заданий проміжок часу (залежно від вихідної товщини дроту від 5 до 40 хв.). Потім промивали, висушували і занурювали у 1,5 М розчин гідроксиду натрію на 2 год. За потреби після цього дріт занурювали в розчин титан ізопропоксиду.

Усі підложки були зважені без покриття, а потім з покриттям, для наступного встановлення маси нанесеного покриття за різницею маси.

2.4.2. Приготування сумішей для золь-гель синтезу.

При приготуванні золю для попередніх досліджень у мікропробірку типу Епендорф вносились наступні компоненти:

- 1) ПДМС з кінцевими -ОН групами;
- 2) один чи декілька золь-гель прекурсорів, модифікованих чи немодифікованих, переважно силанів (наприклад ТЕОС);
- 3) за потреби – деактивуючий залишкові -ОН групи реагент (що вступить в реакцію лише після нагрівання);
- 4) за потреби – розчинники (ізопропанол, дихлорометан, ДМСО);
- 5) за потреби – модифікатори (фталати, ПАР);
- 6) каталізатор – трифлуорооцтова кислота.

При цьому, необхідна за механізмом реакції вода потрапляє у суміш в складі інших розчинів, а саме з трифлуорооцтовою кислотою. Точні кількості компонентів суміші наведено в таблицях в Додатку А. Після кожного компоненту мікропробірку щільно закривали та ретельно струшували. Суміш піддавали дії ультразвуку чітко встановлений проміжок часу, після чого вміст мікропробірки знову ретельно струшували. Утворений золь піддавали центрифугуванню, відділяли і використовували для нанесення на підкладки.

Подібним чином відбувався синтез безпосередньо досліджуваних покриттів. Об'єм суміші масштабувався пропорційно залежно від кількості золю необхідного для нанесення на пластинку чи достатню для занурення в неї якріців. Суміші загальним об'ємом близько 1,5 мл готували для нанесення

покриттів на скляні пластини розміром 10×10 мм, а від 4,5 мл і більше – для занурення якірців. Для прикладу, на отримання 4,5 мл суміші в мікропробірку Епендорф додавали 1000 мг ПДМС з кінцевими ОН-групами (завжди), від 500 до 1000 мкл МТМОС (якщо присутній у суміші), 375 – 500 мкл ТІР (якщо присутній ТІР), 250 - 375 мкл БІС (у присутності БІС), 200 – 375 мкл фенілтриетоксисилану (якщо присутній), 250 мкл N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилану (якщо присутній), 500 мкл ПЕГ (якщо присутній), 500 – 2000 мкл амінопропілтриетоксисилану (якщо присутній), 500 – 2000 мкл ціанопропілтриетоксисилану (якщо присутній), 150 мкл HMDS, 750 мкл пропан-2-олу (якщо в суміші присутній ТІП), 750 мкл дихлорметану (якщо в суміші присутній ТІП), 400 - 500 мкл трифлуороцтової кислоти (завжди присутня, додається останнім компонентом при належному перемішуванні). Точний вміст у % маси обговорюється в Розділі 4. і дані наведено у таблиці. 4.1. Після додавання кожного компонента пробірку щільно закривали і ретельно струшували. Потім суміш піддавали впливу ультразвуку протягом 10 хв, струшували, центрифугували протягом 10 хв. Верхню фазу відокремлювали в чисту пробірку Епендорф.

Покриття названі за компонентами суміші:

- *ПДМС-МТМОС*. Це покриття було відтворено методом, запропонованим групами Маліка зі співавторами [60,79], з використанням альтернативного деактивууючого реагенту. У нашому дослідженні ми використовували ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ГМДС, трифлуороцтову кислоту.
- *ПДМС-МТМОС-БІС* покриття містило у складі суміші для синтезу ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, біс(триметоксисилілпропіл)амін (БІС), ГМДС, трифлуороцтову кислоту.
- *ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС* покриття містило у складі суміші для синтезу ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТІП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, ГМДС, трифлуороцтову кислоту.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-Феніл* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, фенілтриетоксисилан, БІС, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, фенілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-Геніосіл* покриття було утворене з суміші з компонентів ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилан, фенілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтова кислота.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-ПЕГ* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, ПЕГ молярної маси 300, фенілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл* – ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, фенілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Ціанопроніл* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, ціанопронілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопроніл* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, МТМОС, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, амінопронілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-ТПП-БІС-Ціанопроніл* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, ціанопронілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

- *ПДМС-ТПП-БІС-Амінопроніл* містило у суміші ПДМС з кінцевими ОН-групами, ТПП, ізопропанол, дихлорометан, БІС, амінопронілтриетоксисилан, ГМДС, трифлуорооцтову кислоту.

2.4.3. Нанесення та висушування покриттів.

Спосіб нанесення варіювався залежно від форми підложки.

Для нанесення товстого шару покриття на скельця – відібраний дозатором об'єм золю швидко капали чи розподіляли по поверхні пластинки. Для нанесення тонкого покриття на скельця використовували технологію «спін-коатінгу» (spin-coating). На спеціальній установці в підставку фіксувалось скельце, зверху наносився відібраний дозатором об'єм золю й запускалось обертання пластинки навколо своєї вісі.

Для нанесення на якір магнітної мішалки – її обмотували дротом та занурювали в золь на визначений проміжок часу, забезпечуючи її обертання в рідкому золі за допомогою магнітної мішалки. Потім якорі повільно діставали з розчину і підвішували за дріт для просушування в ексікаторі. За потреби наносили покриття в кілька шарів, перевертаючи якір та повторюючи процедуру, попередньо просушивши попередній шар на повітрі.

Для нанесення сорбційного покриття на дріт, з метою отримати фایбер для ТФМЕ, підготовлений дріт занурювали на необхідну глибину (1 см) в золь й вичікували певний проміжок часу. Потім дріт повільно піднімали з розчину й підвішували для висушування. За потреби нанесення повторювали.

Після нанесення усі підкладки розташовували чи підвішували таким чином, щоб вберегти покриття від пошкодження й дотиків. Покриття висушували не менше доби в ексікаторі (від 24 до 72 год.), після чого нагрівали у сушильній шафі чи печі хроматографа (тобто при доступі кисню). Температурна програма починалась від кімнатної і досягала 250 – 300°C (залежно від покриття) за 30 хв, після чого покриття висушувались 4 години при даній температурі.

2.5. Методики проведення досліджень властивостей покриттів.

Серед проведених досліджень одержаних покриттів: огляд під оптичним мікроскопом на наявність включень, осаду, дефектів; вимірювання кута змочування; запис ІЧ спектрів; вимірювання товщини покриття; термогравіметричний аналіз.

Для огляду поверхні під оптичним мікроскопом зі 100 та 300-кратним збільшенням, покриття були нанесені на скельця розміром 1,0×1,0 см.

Для вимірювання кута змочування поверхні покриття були нанесені на скельця для мікроскопії розміром 2,5×7,5 см. Вимірювання кута змочування проводилось за методом сидячої краплі. Повторні вимірювання проводились не менше 11 разів на одне покриття.

Інфрачервоні спектри були записані методом порушеного повного внутрішнього відбиття на скляних пластинках. Також були записані ІЧ спектри пропускання для зішкрібів покриття з пластинок безпосередньо (без розведення чи затискання в KBr).

Дериватограми – зміна маси покриття при нагріванні, що були записані з зразків масою близько 20 – 30 мг (знятих з покриття скальпелем) на термічному аналізаторі NETZSCH STA 449 F1 Jupiter від кімнатної температури до 600°C (для окремих зразків до 700°C) при швидкості нагріву 20°C/хв в інертній атмосфері аргону.

Вимірювання набухання здійснювалось витримуванням якірців мішалок з покриттям у обраних розчинниках протягом 5, 10, 15 хв, висушування залишків розчинника серветкою та зважування. Також візуально оцінювалась цілісність покриття та наявність фрагментів покриття у віалі з розчинником, щоб зафіксувати можливі руйнування. За зміною маси (початкової і після перебування в розчиннику) розраховувався ступінь набухання покриття.

2.6. Методики визначення речовин з використанням синтезованих матеріалів.

2.6.1. Процедура проведення дериватизації альдегідів.

Дериватизацію альдегідів було проведено з використанням ПФБГА (так само як описано в пункті 2.3.1.) та з використанням ДНФГ, в окремих серіях експериментальних досліджень. Дериватизація за участі ДНФГ проводилась у водно-метанольних розчинах у зв'язку з обмеженою розчинністю ДНФГ та

ДНФГ-дериватів у воді. У віалу було внесено розчин суміші альдегідів, метанол, дериватизуючий реагент у водно-ацетонітрильному розчині. Загальний об'єм розчину становив 4 мл. В подальшому розчини аналізували методом рідинної хроматографії після сорбційної екстракції на якорі магнітної мішалки.

2.6.2. Процедура проведення попередньої екстракції зі зразку спецій.

Наважку спецій масою 0,5000 г відбирали у пробірку Епендорф на 5 мл. Додавали 2 мл етилацетату, струшували, піддавали дії ультразвуку 5 хв., потім центрифугували 5 хв і відділяли екстракт в окрему пробірку. Таку процедуру повторювали тричі, отримуючи 6 мл екстракту для подальшого використання.

2.6.3. Процедура проведення сорбційної мікроекстракції на якорі магнітної мішалки.

У віалу об'ємом 10 мл додавали необхідний розчини, з якого проводилась сорбція. Це могли бути: суміш, вказана у пункті 2.3.1. при сорбції ПФБГА-дериватів альдегідів, суміш, вказана у 2.6.1. при сорбції ДНФГ-дериватів альдегідів, стандартні розчини барвників чи екстракт зразку спецій. Сорбцію на покриття на якорях магнітної мішалки проводили за кімнатної температури при перемішуванні (1000 об./хв.) чітко встановлений проміжок часу. Потім якір діставали, швидко промивали невеликою кількістю води, висушували на серветці та переміщали у віалу на 8 мл з 0,5 мл чистого розчинника для екстракції (ацетонітрил) і проводили десорбцію при перемішуванні (1000 об./хв.). Розчин після десорбції використовували для подальшого аналізу.

При сорбційній екстракції на якорі магнітної мішалки з екстракту спецій, 4 мл екстракту відбирали в скляну віалу об'ємом 10 мл, опускали туди якір з покриттям, запускали обертання мішалки та відлік часу. Через 20 хв. якір діставали, промивали водою, висували на фільтрувальному папері та переносили в віалу з 0,5 мл ацетонітрилу проводили десорбцію 20 хв. при перемішуванні.

2.6.4. Умови рідинної хроматографії та газової хроматографії.

Газова хроматографія проводилась за умовами вказаними у пункті 2.3.3. Нагрівання здійснювалось за програмою: 50°C (1 хв.), 50 – 200°C (зі швидкістю нагріву 10°C/хв), 200 – 300°C (зі швидкістю нагріву 20°C/хв), 300°C (3 хв.). При ТФМЕ десорбція проводилась у випарнику протягом 2 хв, а при введенні проб мікрошприцем об'єм інжекції складав 1 мкл.

Результати хроматограм були охарактеризовані або як площа піку, або як відношення величини площі хроматографічного піку визначуваної речовини до величини площі піку внутрішнього стандарту.

Рідинна хроматографія проводилась на хроматографічній системі Agilent 1100. У якості нерухомої фази було використано колонку Kromasil 100-5-C18. Розділення проводилось в ізократному режимі, з рухомою фазою вода-ацетонітрил в співвідношенні 20:80 на швидкості потоку 1 мл/хв. Температура термостату становила 25°C. Об'єм інжекції складав 50 мкл.

Визначення Судану I проводилось з діодно-матричний детектором на довжині хвилі 474 нм, як сигнал було використано площу хроматографічного піку.

2.7. Розрахунки за результатами досліджень.

Були використані наведені формули для обчислень.

Межа виявлення за 3s-критерієм (МВ):

$$МВ = \frac{3 \cdot \Delta a}{b},$$

де b – тангенс кута нахилу градувальної залежності, Δa – похибка значення коефіцієнта a рівняння градувальної залежності.

Коефіцієнт концентрування у ТФМЕ (K):

$$K = \frac{R}{100} \cdot \frac{V_B}{V_e}, [24]$$

де R – ступінь вилучення, V_B і V_e - об'єм водної фази та об'єм фази сорбенту (покриття) відповідно.

Ступені вилучення (R) у ТФМЕ:

$$R = \frac{K_{e/B} V_e}{K_{e/B} V_e + K_{Г/B} V_Г + V_B} \cdot 100\%,$$

де $K_{e/B}$ і $K_{Г/B}$ коефіцієнти розподілу у трифазній системі, $V_Г$ - об'єми газової фази.

Коефіцієнти розподілу у трифазній ТФМЕ можуть бути розраховані за площами піків зразків при ТФМЕ з газової фази (дослід 1) та повторного проведення ТФМЕ з газової фази над цим же розчином після «оновлення» газової фази (дослід 2), як детально описано у роботі [3]:

$$K_{Г/B} = \frac{V_B}{V_Г} \cdot \left(\frac{S_{02} \cdot S_1}{S_{01} \cdot S_2} - 1 \right);$$

$$K_{e/B} = \frac{V_B}{V_Г} \cdot \frac{S_{02} \cdot S_1}{S_{01} \cdot S_2} \cdot \left(\frac{S_{01}}{S_1} - 1 \right);$$

$$K_{e/Г} = \frac{K_{e/B}}{K_{Г/B}}.$$

де S_{01} і S_{02} – площа піку речовини одержана у досліді 1 та 2 відповідно.

2.8. Висновки до розділу 2.

У даному розділі було наведено перелік використаних в роботі реагентів, описано загальний порядок проведення ТФМЕ, при цьому детальний опис причини вибору умов наведено далі у Розділі 3.

Також описано процедури приготування сумішей, підготовки основи та нанесення покриттів. Описано процедуру проведення сорбційної екстракції на якірці магнітної мішалки (ТФМЕ на покритті якірця) яка використовувалась в розробці методик визначення альдегідів з даними покриттями.

Наведено використані формули для розрахунків величин, зокрема тих які можуть мати декілька варіантів розрахунку чи визначення: межі виявлення, межі кількісного визначення, коефіцієнтів концентрування.

РОЗДІЛ 3. ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ АЛЬДЕГІДІВ ТА ДІАЛЬДЕГІДІВ

Перша частина даного дослідження передбачала розробку методів визначення ароматичних альдегідів та діальдегідів з пробопідготовкою методом ТФМЕ та подальшим газохроматографічним визначенням. Причини вибору саме цих способів пробопідготовки і визначення пов'язані з їх перевагами для визначення. Як було зазначено в огляді літератури, хроматографічному визначенню альдегідів у більшості випадків передують проведення дериватизації. Далі описано дослідження найважливіших умов дериватизації та ТФМЕ на величину сигналу одержаного при ГХ.

3.1. Відомості про дериватизацію яка передують проведенню ТФМЕ

Дериватизація за участі ПФБГА добре відома для карбонільних сполук, за правильно обраних умов проходить кількісно. Літературні відомості про тривалість дериватизації та деякі умови різняться, що може залежати від того які саме карбонільні сполуки визначають. Було проведено оптимізацію умов для визначуванних альдегідів (рис.3.1).

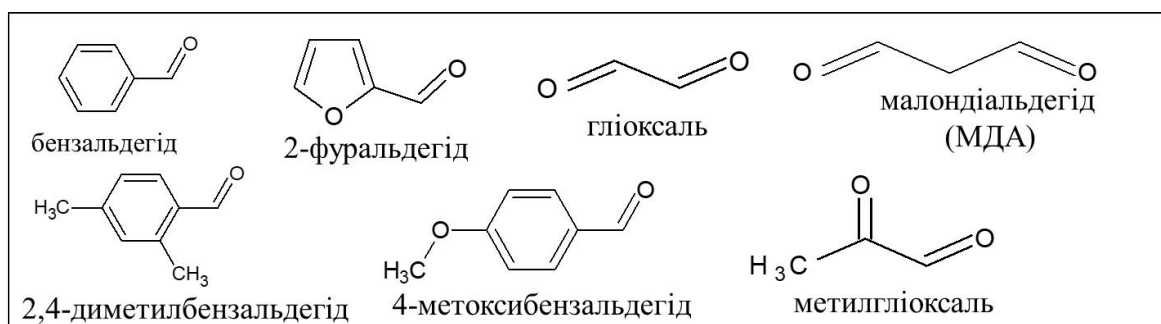


Рис.3.1. Формули досліджуваних в роботі альдегідів.

Умови для ароматичних альдегідів та діальдегідів досліджувались в окремих сумішах, оскільки вони присутні в різних визначуваних зразках, а за одночасного вилучення можуть впливати на результати при конкуруванні сорбції на покритті (більш леткі витісняють менш леткі з покриття, чи ще на етапі врівноваження гірше переходять в газову фазу).

Величина рН може суттєво впливати на проходження реакції. Було одержано залежності величини площі піку альдегідів, діальдегідів від рН створеного в розчині при дериватизації (рис.3.2 та рис.3.3 відповідно) з використанням рідинної екстракції гексаном для вилучення дериватів.

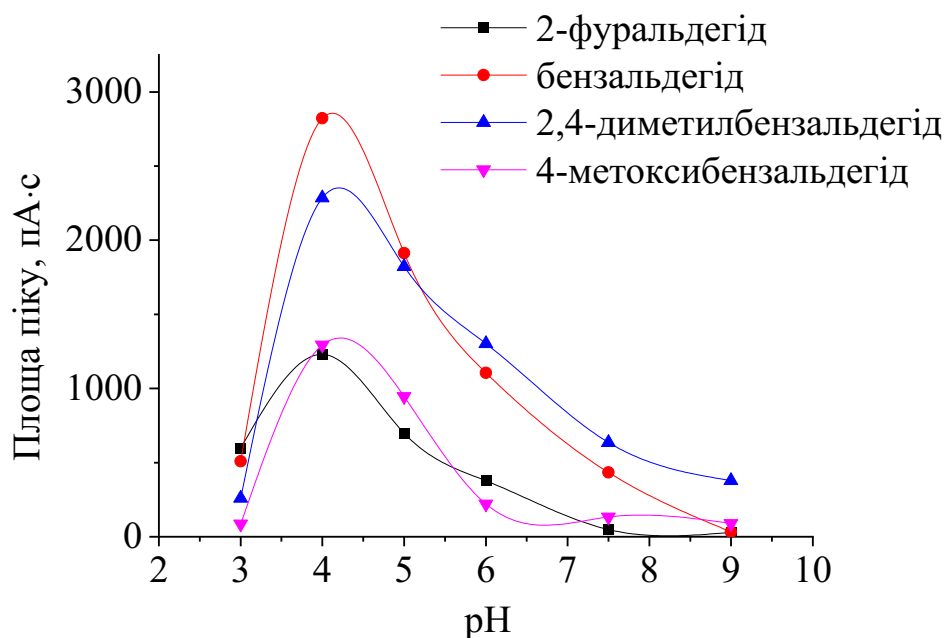


Рис. 3.2. Вплив рН середовища при дериватизації на площі піків дериватів ароматичних альдегідів. 5,0 мл водного розчину, 0,25 ммоль/л кожного з альдегідів, 4,0 ммоль/л ПФБГА, дериватизація 30 хв, екстракція 20 хв. в 2 мл гексану.

З одержаних залежностей (рис.3.1 та рис.3.2) можна побачити, що для ароматичних альдегідів спостерігається чіткий максимум сигналу при рН 4, а для діальдегідів при рН 3,5. Тобто реакція краще проходить в кислому середовищі, сигнал суттєво зменшується в сильнокислому та нейтральному і лужному середовищах. При проведенні реакції на високому рівні концентрацій спостерігалось помутніння розчинів при утворенні дериватів. Подібне зниження сигналу в кислому середовищі для дериватизації бензальдегіду зустрічається і в літературі [80]. За появою помутніння розчину при проведенні реакції в сильно кислому середовищі, можна припустити, що причиною зниження сигналу є не лише зниження повноти проходження реакції, а й зниження вилучення дериватів

в органічну фазу при екстракції. Можливим є часткове протонування нітрогену в молекулі ПФБГА. Також в кислому середовищі окиснення альдегідів до карбонових кислот проходить швидше [81].

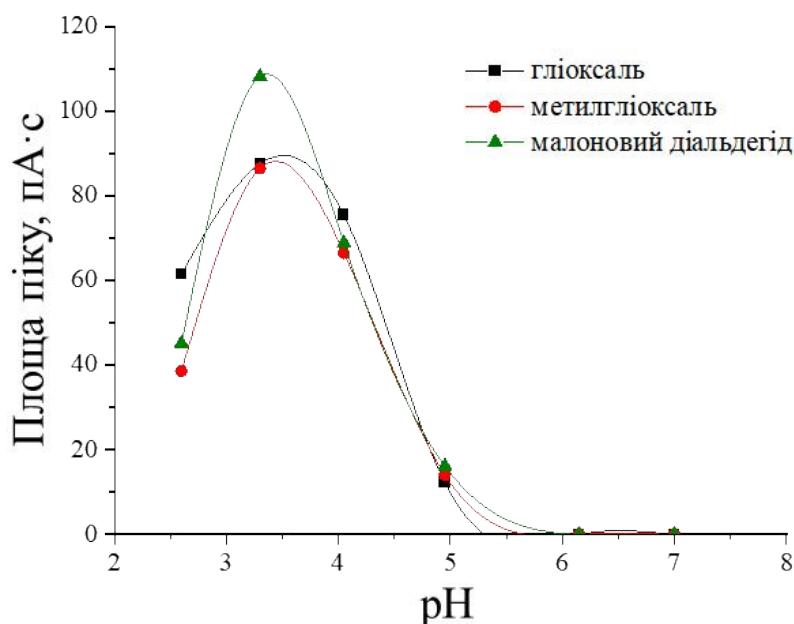


Рис. 3.3. Вплив рН середовища при дериватизації на площі піків дериватів діальдегідів. 0,30 ммоль/л кожного з діальдегідів, 3,0 ммоль/л ПФБГА, дериватизація 30 хв, екстракція в 1 мл гексану 40 хв.

Зниження і повне зникнення сигналу в лужному середовищі супроводжувалось відсутністю помутніння розчину, що дає підстави стверджувати, що реакція не проходила. Причиною цього може бути недостатня кількість вільних протонів H^+ в розчині, що приймають участь в механізмі реакції, для протонування групи, що в подальшому супроводжується відщепленням води і утворенням оксимів.

Причиною відсутності детальної інформації по впливу рН на дериватизацію для окремих сполук є спрямованість методик на широкі ряди карбонільних сполук, зосередження уваги на окремі представники (формальдегід, ацетальдегід). Порівняння дериватизації ароматичних альдегідів та діальдегідів за різних рН (рис.3.4.а) дійсно підтверджує, що їх визначення допустиме в діапазоні рН 3,5 – 4,5.

При спробі використання БГА в якості дериватизуючого реагенту було відмічено, що оптимальне рН ближче до 5 (рис.3.4.б). Враховуючи що в обох випадках відбувається реакція між однаковими функціональними групами, це вказує, що вплив рН в більшій мірі зумовлений структурою дериватизуючого реагенту ніж структурою альдегідів. Також можна відмітити, що ПФБГА-деривати є більш леткими порівняно з БГА-похідними, тож усі подальші дослідження проводили лише з використанням ПФБГА.

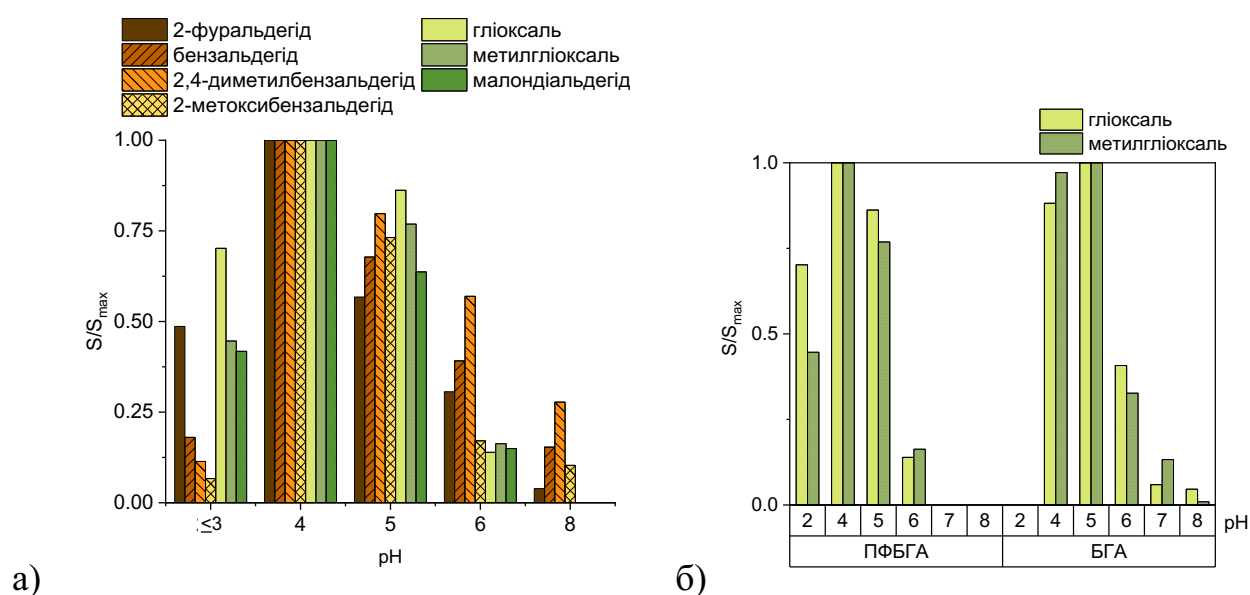


Рис. 3.4. Порівняння нормованих площі піків а) при дериватизації з ПФБГА при різних рН для ряду ароматичних альдегідів та діальдегідів, б) при дериватизації гліоксалу та метилгліоксалу з ПФБГА та БГА при різних рН. Дериватизація 30 хв.

При проходженні реакції надлишок вхідних речовин призводить до зміщення рівноваги в бік утворення продуктів реакції. Таким чином, важливим є достатня кількість дериватизуючого реагенту. З іншого боку, занадто велика кількість реагенту не завжди є виправдана у використанні, оскільки це підвищує вартість аналізу, а також може в подальшому негативно вплинути на вилучення при парофазній ТФМЕ внаслідок насичення газової фази реагентом й витіснення дериватів. Залежність величини площі хроматографічного піку дериватів від концентрації ПФБГА в розчині при дериватизації (рис.3.5) показав необхідність

3 ммоль/л ПФБГА при визначенні суміші 4 альдегідів з концентрацією 0,3 ммоль/л (стехіометричне співвідношення 3:1,2), тобто необхідний щонайменше 3-кратний надлишок, рекомендований 10-кратний надлишок ПФБГА. При аналізі реальних зразків також варто враховувати можливу присутність інших альдегідів.

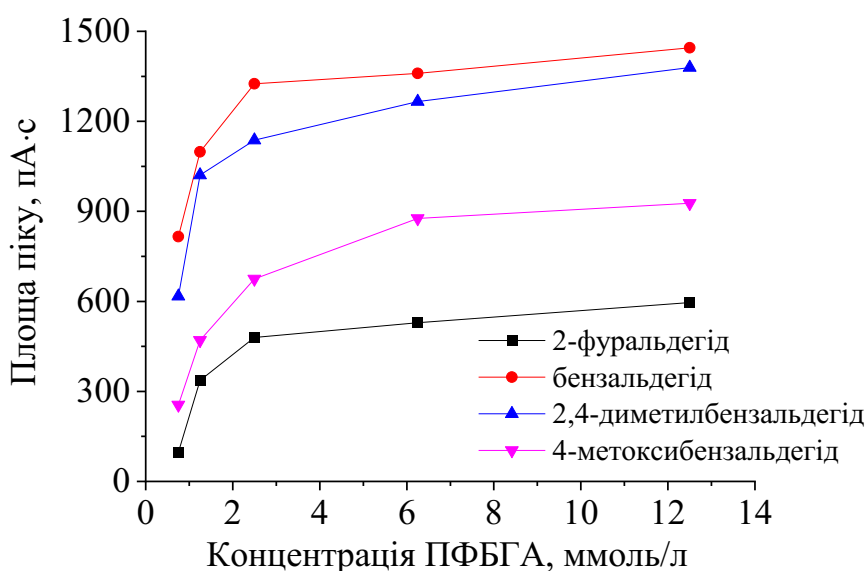


Рис. 3.5. Вплив концентрації ПФБГА при дериватизації на площі піків дериватів. 5,0 мл водного розчину, 0,3 ммоль/л кожного з альдегідів, дериватизація 30 хв при рН 4, екстракція в 2 мл гексану протягом 20 хв.

За оптимального рН та наявності достатньої кількості дериватизуючого реагенту реакція альдегідів з ПФБГА повинна проходити кількісно. Важливо дочекатись повного проходження реакції. В літературі немає чіткої визначеності щодо часу проведення дериватизації, відмінності в тривалості дериватизації різних карбонільних сполук можуть бути спричинені стеричними ускладненнями (тобто повільним чи ускладненим переміщенням більших за розміром молекул), а дериватизація кетонів проходить повільніше оскільки кето-група має суттєво нижчу активність ніж альдегідна. Враховуючи прагнення до якомога менших затрат часу на проведення аналізу проби, було оцінено залежність площі піків дериватів від тривалості дериватизації (рис.3.6 та

рис.3.7). Як можна побачити, реакція проходить за 15 – 20 хв., цілком достатньою є тривалість дериватизації 20 хв.

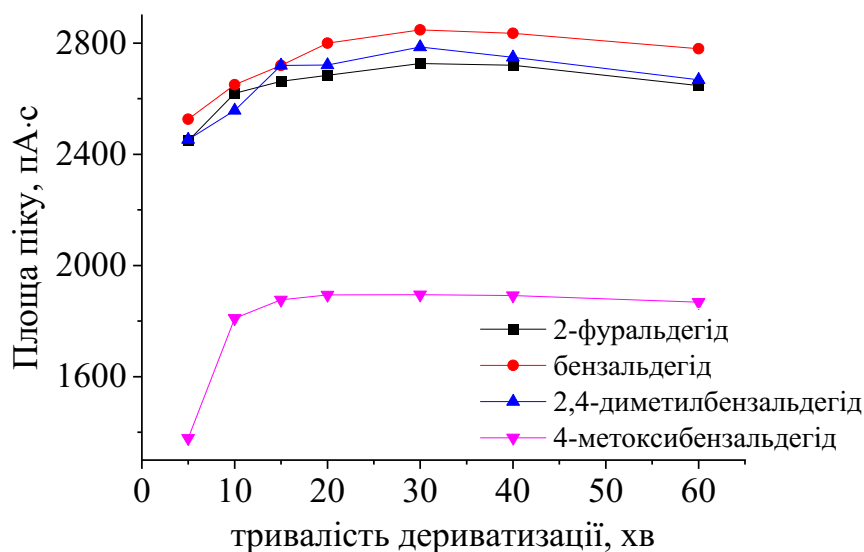


Рис. 3.6. Вплив часу проведення дериватизації на площі піків дериватів ароматичних альдегідів. 5,0 мл водного розчину, 0,7 ммоль/л 2-фуральдегіду, 0,5 ммоль/л інших альдегідів, 4,0 ммоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4,0, екстракція в 2 мл гексану 20 хв.

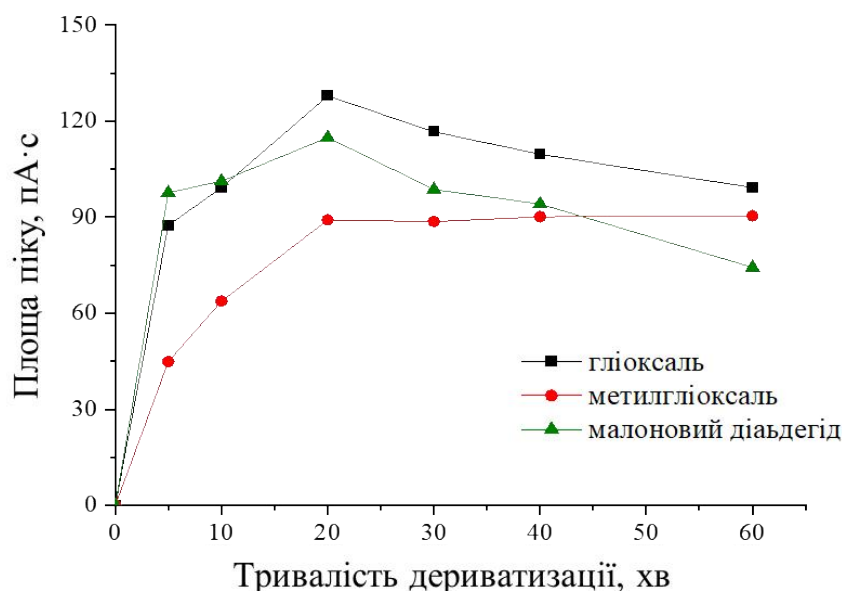


Рис. 3.7. Вплив часу проведення дериватизації на площі піків дериватів діальдегідів. 5,0 мл водного розчину, 0,010 ммоль/л кожного з діальдегідів, 0,3 ммоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4, екстракція в 2 мл гексану 20 хв.

3.2. Параметри при ГХ/ПД аналізі альдегідів

Для визначення часів виходу піків ПФБГА дериватів альдегідів було отримано хроматограми для кожного з дериватів альдегідів окремо. При цьому при зміні концентрації альдегіду відповідно змінювалась площа цього піку. Варто відмітити, що при дериватизації на кожну карбонільну групу утворюється два ізомери. На хроматограмах для дериватів ароматичних альдегідів та гліоксалу спостерігалось по два піки ізомерів, як можна побачити на рис.3.8 для 2,4-диметилбензальдегіду. Від дериватів метилгліоксалу та малонового діальдегіду спостерігалось три піки (3.9.). Це цілком відповідає літературним даним [52], усі розрахунки при цьому здійснюються за сумарною площею піків ізомерів, оскільки немає точних даних про постійне співвідношення між утворюваними ізомерами [52,55,82].

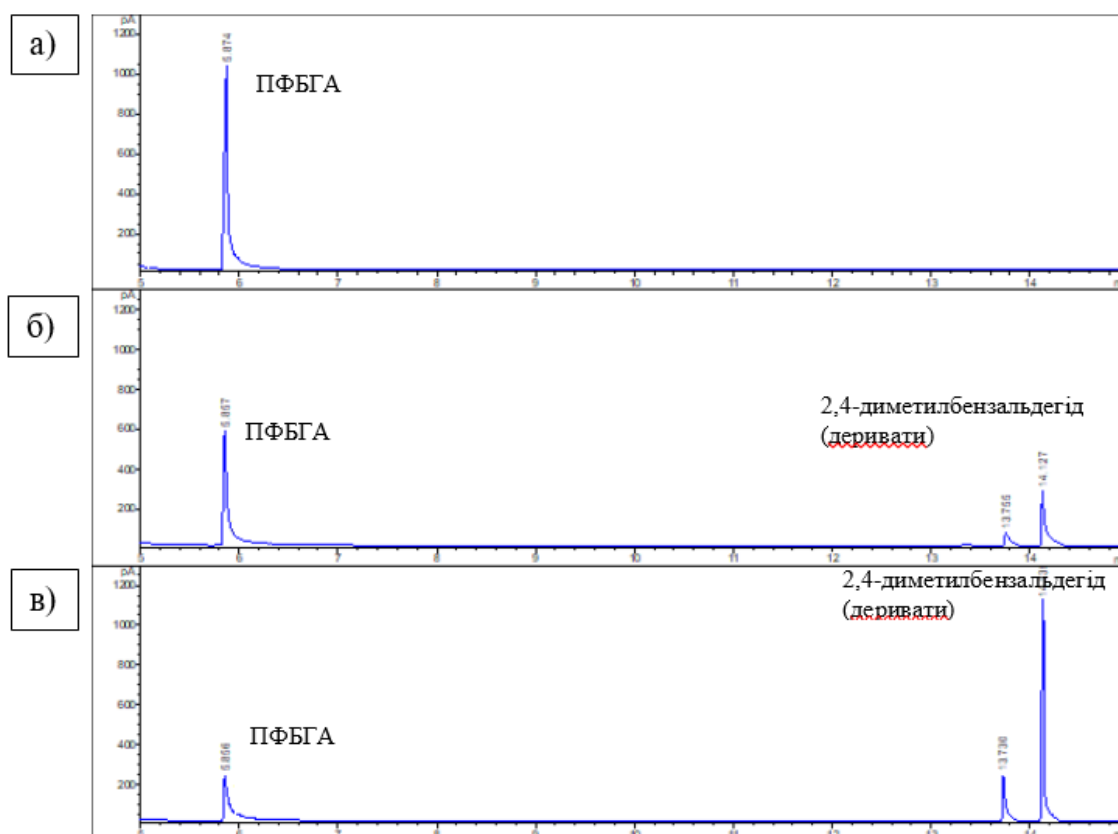


Рис. 3.8. Хроматограми гексанових екстрактів розчинів після дериватизації 2,4-диметилбензальдегіду з 1,0 ммоль/л ПФБГА а) альдегід відсутній, б) $C_{\text{альд}}=0,25$ ммоль/л, в) $C_{\text{альд}}=0,50$ ммоль/л.

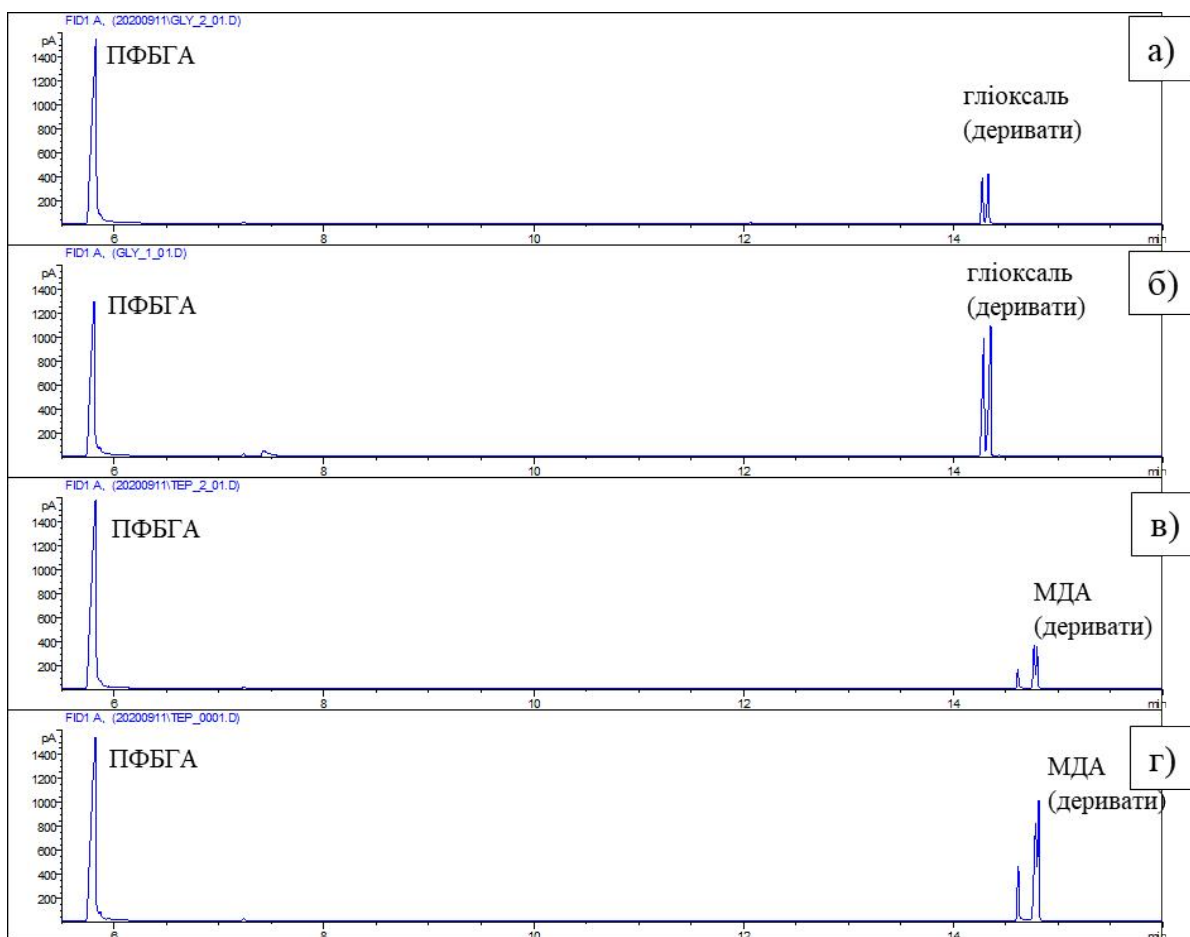


Рис. 3.9. Хроматограми гексанових екстрактів розчинів після дериватизації з ПФБГА, а) 0,3 ммоль/л глюксалю, б) 0,6 ммоль/л глюксалю, в) 0,3 ммоль/л МДА, г) 0,6 ммоль/л МДА.

Часи виходу та критерій розділення для піків дериватів альдегідів та діальдегідів наведено в таблиці 3.1. та таблиці 3.2. відповідно. Піки ізомерів частково перекриваються, що не є проблемою, враховуючи проведення усіх розрахунків через загальну площу піків ізомерів дериватів одного для кожного з альдегідів, а усі піки що належать до різних альдегідів були повністю розділені (не перекривались). Варто відмітити, що за обраних умов ГХ/ПІД не є можливим визначення метилглюксалю за присутності 4-метоксибензальдегіду і навпаки. Ароматичні альдегіди та діальдегіди визначались окремо через їх присутність в різних типах зразків.

Таблиця 3.1.

Часи виходу та критерії розділення піків ПФБГА-дериватів ароматичних альдегідів

Альдегід	Часи виходу, хв.		Критерій розділення
	Ізомер 1	Ізомер 2	
2-фуральдегід	11,13	11,33	42
бензальдегід	12,72	12,77	31
2,4-диметилбензальдегід	13,73	14,12	12
4-метоксибензальдегід	14,45	14,51	

Примітка: критерій розділення вказано для двох піків дериватів різних альдегідів (альдегіду для якого вказано значення і наступного за ним).

Таблиця 3.2.

Часи виходу та критерії розділення піків ПФБГА-дериватів діальдегідів

Діальдегід	Часи виходу, хв			Критерій розділення
гліоксаль	14,29	14,35		1,7
метилгліоксаль	14,39	14,44	14,53	5,8
МДА	14,64	14,79	14,81	

Примітка: критерій розділення вказано для двох піків дериватів різних діальдегідів (діальдегіду для якого вказано значення і наступного за ним).

3.3. Вплив умов на парофазну ТФМЕ на комерційному покритті

Найбільш впливовими чинниками в ТФМЕ є температура розчину і тривалість сорбції. Також на рівноваги в розчинах, а отже і на ТФМЕ впливає йонна сила розчину, на яку можна вплинути додаючи висолювачі.

3.3.1. Температура

Температура є надзвичайно важливим фактором, що зумовлює енергію руху молекул. При вищій температурі молекули мають більший запас енергії, швидше рухаються, краще переходять в газову фазу. Тобто за різної температури буде відрізнятися співвідношення компонентів у газовій фазі, при

нагріванні можуть перейти в газову фазу середньої леткості сполуки. З іншого боку ця ж енергія може сприяти десорбції вже сорбованих молекул, що власне і відбувається при термічній десорбції у випарнику хроматографа. Також не варто забувати, що верхня межа нагрівання може бути обмежена стійкістю сполук (у випадках сполук, для яких проводиться елюювання розчинником, а не термічна десорбція) та температурою кипіння розчинника. Збільшення температури має вплив не лише виключно на аналіти, а на усі компоненти проби, тож в окремих випадках збільшення температури може знизити селективність визначення. Окремі проби можуть мати інші термічно нестійкі компоненти, які заважатимуть при визначенні (денатурація білків, спікання крові). Сукупність усіх цих факторів має враховуватись при виборі температури досліджуваного розчину під час проведення ТФМЕ.

Залежність впливу температури розчину на величину відгуку детектора при газовій хроматографії (розраховану як площу піку) показана на рис.3.10 для ароматичних альдегідів та на рис.3.11 для діальдегідів.

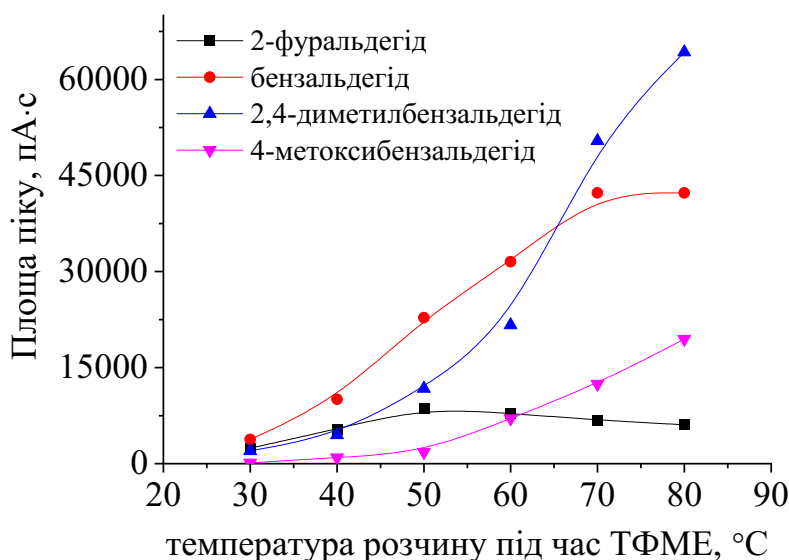


Рис. 3.10. Вплив температури розчину при ТФМЕ на площу піків дериватів фурфуралу, бензальдегіду та 2,4-диметилбензальдегіду. 5,0 мл водного розчину, 50,0 мкмоль/л діальдегідів, 0,20 ммоль/л ПФБГА, дериватизація при рН=4 20 хв, сорбція 30 хв., десорбція 2 хв.

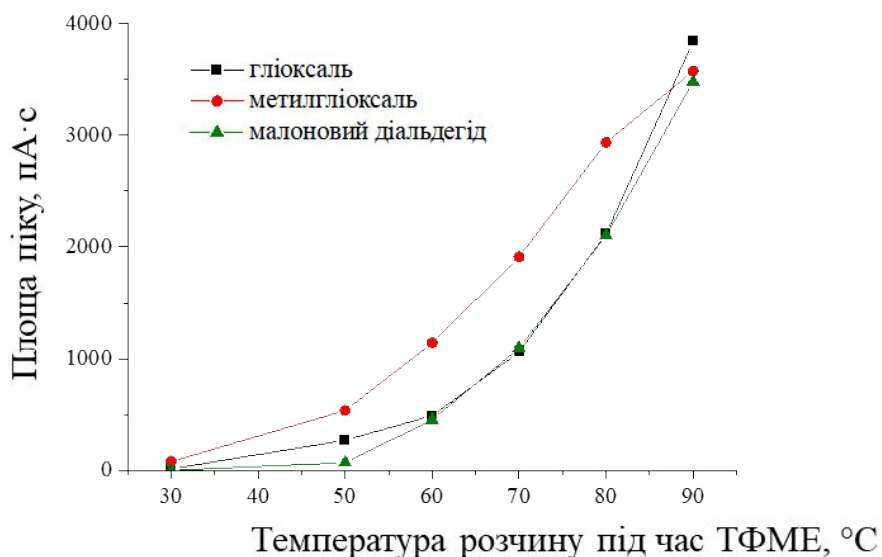


Рис. 3.11. Вплив температури розчину при ТФМЕ на площу піків дериватів діальдегідів. 1,0 мкмоль/л діальдегідів, 60 мкмоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4 20 хв., сорбція 30 хв, десорбція 2 хв.

Наведена залежність (рис.3.10) демонструє наявність для 2-фуральдегіду є оптимального значення – максимуму – при 50°C, а для усіх інших альдегідів спостерігається зростання сигналу по мірі зростання температури. Така поведінка може бути внаслідок найвищої леткості його ПФБГА-деривату серед досліджуваних сполук чи меншою спорідненістю до матеріалу покриття на фایбері. Для ароматичних альдегідів вибір температури став компромісом, щоб вилучити якомога більше бензальдегіду і 2,4-диметилбензальдегіду, але не втратити 2-фуральдегід. З огляду на це оптимальною була обрана температура сорбції 60°C.

Для діальдегідів суперечності у впливі температури не було, чим вище тим більше вилучення, однак по мірі зростання температури й наближення до температури кипіння підтримувати стає значення температури стає складніше. Для забезпечення сталих контрольованих умов було обрано оптимальною температуру розчину 80°C.

За появи необхідності одночасного визначення ароматичних альдегідів і діальдегідів, наприклад, бензальдегіду та малондіальдегіду, найкращою

спільною точкою ймовірно буде температура близько 80°C, оскільки за нижчих температур суттєві втрати чутливості (відношення відгуку за певної температури до максимально можливого відгуку наведено на рис.3.12). В даній роботі подібні зразки не досліджувались, визначення ароматичних альдегідів проводилось з напоїв (чайв), а діальдегідів – з модельних розчинів біологічних рідин.

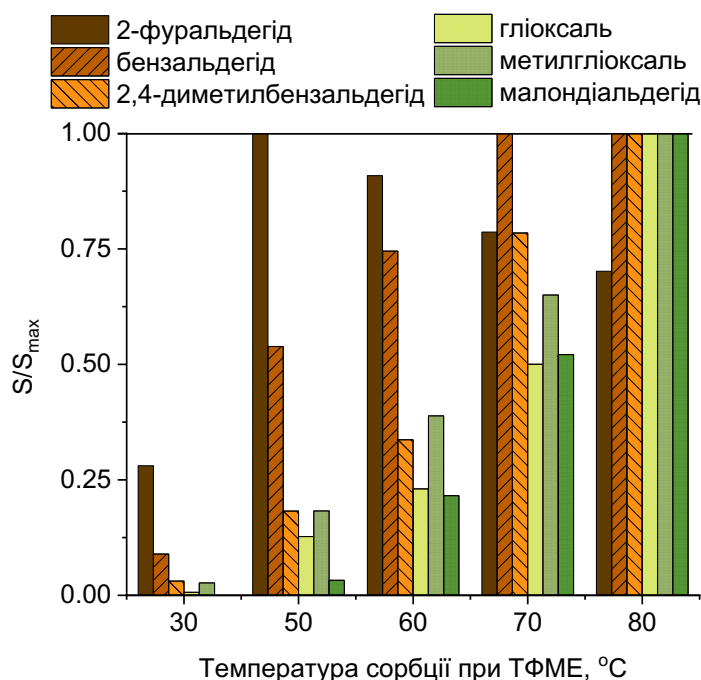


Рис. 3.12. Відношення відгуку (площі піку деривату) до максимально можливого при проведенні ТФМЕ за різних температур розчину. Дериватизація 20 хв., сорбція 30 хв.

3.3.2. Тривалість сорбції

Необхідним було з'ясувати, як довго потрібно проводити сорбцію. З точки зору лабораторії, чим менше часу витратимо на проведення аналізу, тим краще – це економія затрат часу та ресурсів. З іншого боку, оскільки у випадку ТФМЕ етап сорбції не потребує втручання чи постійного контролю зі сторони кваліфікованого фахівця в лабораторії, в деяких випадках порівняно тривалий час сорбції може бути використано для підвищення чутливості.

Щоб зрозуміти, в яких умовах проводити сорбцію, було проведено дослідження залежності величини площі піків дериватів від тривалості сорбції на волокно з газової фази (рис.3.13 та 3.14). При цьому вказаний час впливав лише на сорбцію на волокно, врівноваження концентрацій речовин між розчином та газовою фазою проводили перед цим окремо, протягом 5 хв. після досягнення розчином заданої температури. Тобто час сорбції під час дослідження обумовлював переважно розподіл речовин між газовою фазою та сорбентом.

З даних одержаної залежності (рис.3.13) можна припустити, що при сорбції дериватів ароматичних альдегідів стан рівноваги досягається близько 40 хв., але достатнім для одержання більше половини можливої величини площі піку є 30 хв.

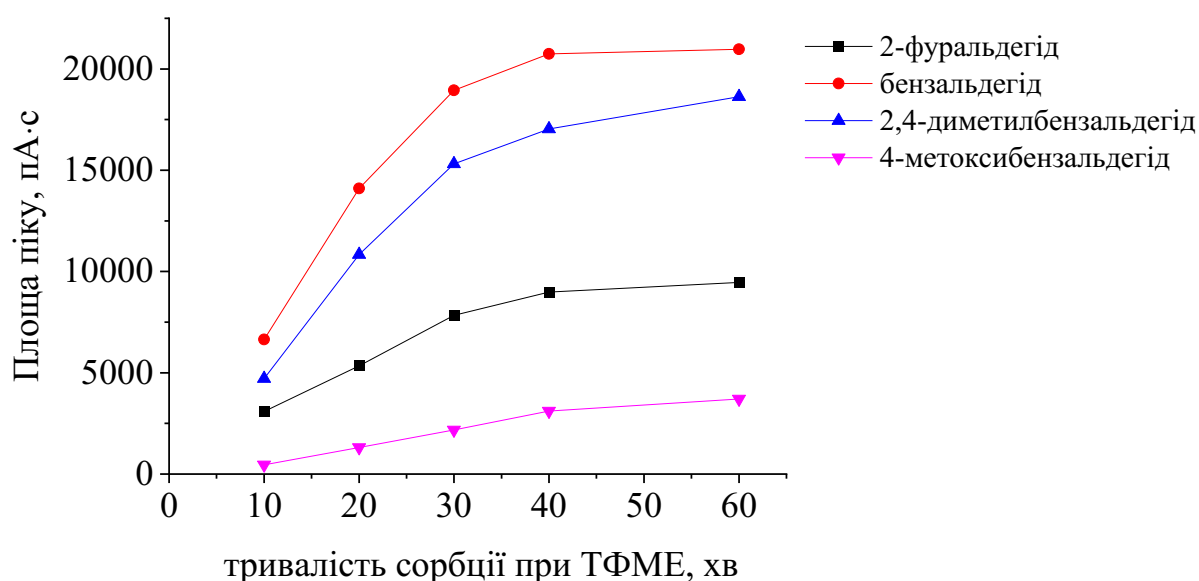


Рис. 3.13. Вплив тривалості сорбції при проведенні ТФМЕ на площі піків дериватів ароматичних альдегідів. 5,0 мл водного розчину, 5,0 мкмоль/л кожного з альдегідів, 0,20 ммоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4 20 хв., температура розчину при ТФМЕ 60°C, десорбція 2 хв.

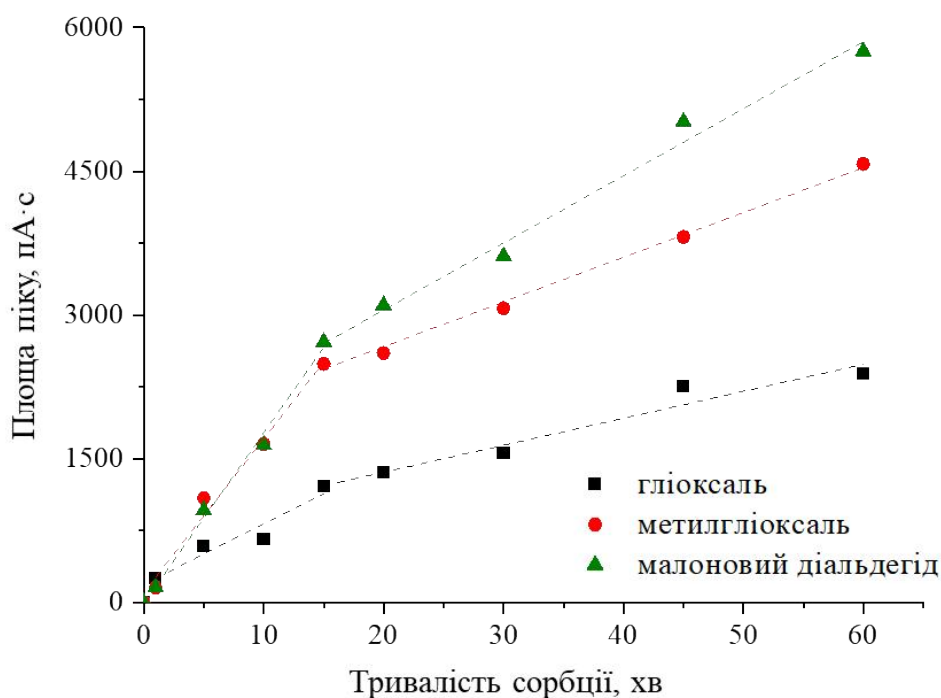


Рис. 3.14. Вплив тривалості сорбції при проведенні ТФМЕ на площі піків дериватів діальдегідів. 5,0 мл водного розчину, 1,0 мкмоль/л кожного з діальдегідів, 60 мкмоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4 20 хв., температура розчину при ТФМЕ 80°C, десорбція 2 хв.

На практиці вибір оптимального часу сорбції не є надто простим і очевидним. Достатньо поширеною є думка, що сорбція має проходити до досягнення стану рівноваги, коли кількість сорбованої речовини залишається незмінною у часі. Такий підхід дійсно має свої переваги, оскільки така методика має кращу робастність – відхилення у тривалості сорбції не будуть спричиняти помітні відмінності у результаті, тобто забезпечується відтворюваність результатів. Однак, цілком допустимим при ТФМЕ є сорбція за менших проміжків часу, до досягнення рівноваги. Це є прийомом, що дозволяє визначати сполуки на рівні концентрацій, за яких при встановленні рівноваги досягається повне насичення сорбенту, і покриття було б не здатне сорбувати більшу кількість, навіть при вищій концентрації речовини в розчині (чи газовій фазі) [83]. Такий підхід переважно використовується для пористих сорбентів з дуже обмеженою сорбційною ємністю. Варто зауважити, що в такому випадку

необхідно суворо витримувати однаковий час сорбції для усіх зразків протягом аналізу.

У випадку сорбції діальдегідів, як видно з залежності на рис.3.14, за 1 год. сорбції стан рівноваги не було досягнуто. Тим не менш, можна побачити, що перші 15 хв сорбція відбувається досить активно, потім, чи внаслідок збіднення газової фази біля волокна на вміст сорбатів, чи через заповнення найбільш доступних сорбційних центрів або поверхневого шару сорбенту, сорбція сповільнюється, тобто похибка при відхиленні від заданого часу після 15 хв. сорбції знижується. Більше половини величини аналітичного відгуку (площі піку деривату) можна одержати за 20 хв. сорбції.

3.3.3. Вплив йонної сили розчину

На вилучення аналітів впливають фактори, що зміщують рівновагу системи, тобто розподіл аналіту в газовій фазі та аналіту в розчині (в даному випадку їх дериватів). Переходу в газову фазу може сприяти додавання речовин, що знижують розчинність сполук, чи солей, які «зв'язують» воду, тим самим знижують сольватацію органічних молекул. Тобто цілком поширеним є збільшення вилучення внаслідок підвищення йонної сили розчину, шляхом додавання неорганічних солей [84]. Для роботи було обрано один з найпоширеніших висолювачів хлорид натрію, за його високу розчинність. Варто відмітити важливість використання високочистих сполук в якості висолювачів, не через можливу різницю в їх дії, а для того щоб не внести визначуванні речовини як забруднення. Вміст висолювача було досліджено з метою підвищення чутливості визначення.

Одержана залежність аналітичного сигналу ароматичних альдегідів (площі піків дериватів) наведена на рис.3.15 Спостерігається достатньо типова залежність зі зростанням відгуку при підвищенні вмісту хлориду натрію. Оптимальним було обрано добавку в 10% хлориду натрію.

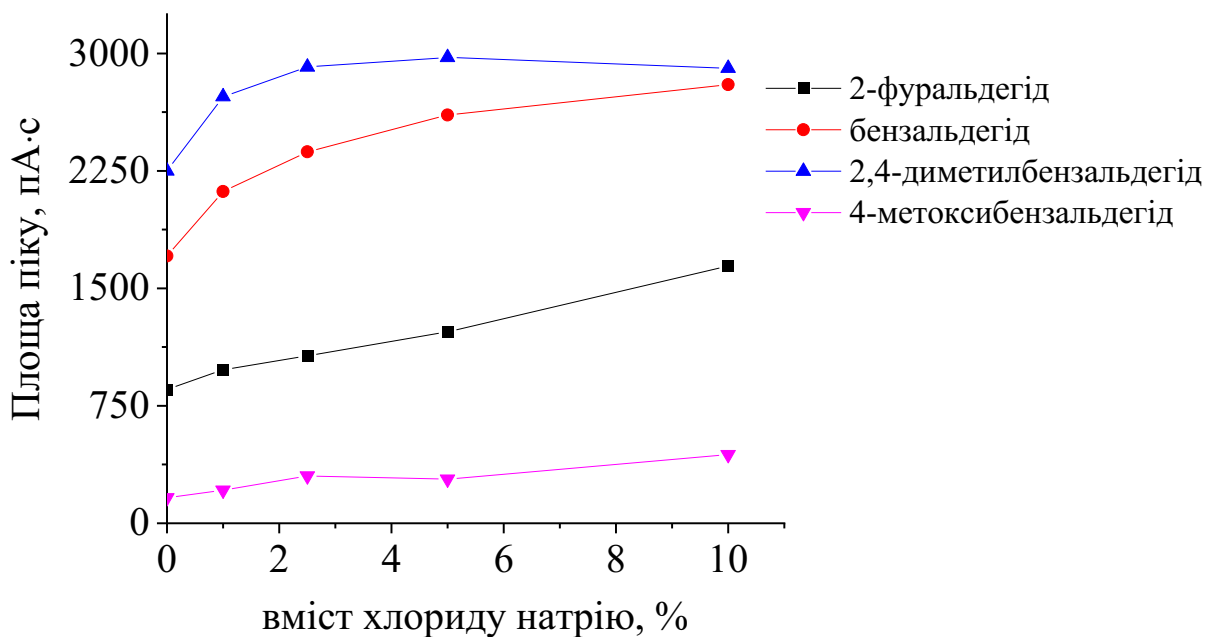


Рис. 3.15. Вплив вмісту висолювача в розчині при ТФМЕ з газової фази на площі піків дериватів ароматичних альдегідів. 5,0 мл водного розчину, 20,0 мкмоль/л кожного з діальдегідів, 200 мкмоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4 20 хв., температура розчину при ТФМЕ 60°C, десорбція 2 хв.

Важливо зауважити, що такий вміст хлориду натрію можна використовувати лише в парофазній ТФМЕ. При сорбції з розчину, кристали хлориду натрію починають кристалізуватись на волокні, що призводить до руйнування фایбера.

Ці ж параметри було досліджено і для сорбції дериватів діальдегідів (рис.3.16). Однак для дериватів діальдегідів оптимальним була величина вмісту хлориду натрію 1%, а при збільшенні його вмісту аналітичний відгук знижувався.

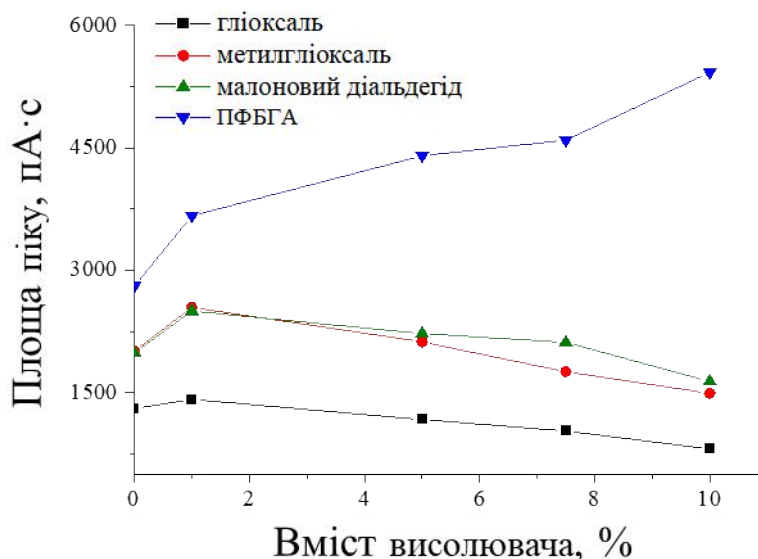


Рис. 3.16. Вплив вмісту висолювача в розчині при ТФМЕ з газової фази на площі піків дериватів ароматичних альдегідів. 5,0 мл водного розчину, 1,0 мкмоль/л кожного з діальдегідів, 200 мкмоль/л ПФБГА, дериватизація при рН 4 20 хв., температура розчину при ТФМЕ 80°C, сорбція 30 хв, десорбція 2 хв.

Така суттєва відмінність у поведінці між дериватами ароматичних альдегідів та діальдегідів особливо помітна при порівнянні (рис.3.17). Цю відмінність у поведінці можна пояснити як наслідок двох взаємопов'язаних причин. Дериватизуючий реагент, який також сорбується на волокно, присутній в розчині у великому надлишку і є більш летким ніж деривати діальдегідів. Збільшення вмісту висолювача в першу чергу збільшує вміст ПФБГА в газовій фазі порівняно з діальдегідами, і це також в подальшому призводить до витіснення менш летких дериватів з фази сорбенту. Якби методика розроблялась з врахуванням усіх досліджуваних альдегідів, вибір в якості «оптимального» певного усередненого значення вмісту хлориду натрію призвів би до зниження аналітичного відгуку на приблизно 20%.

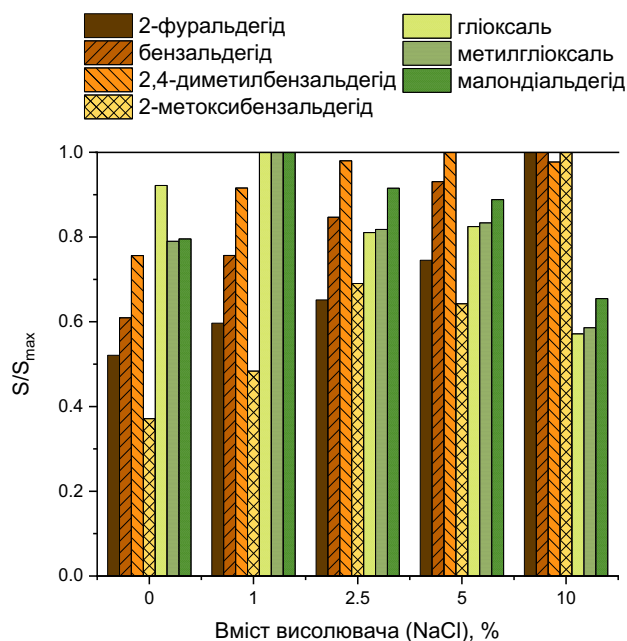


Рис. 3.17. Відносна величина площі піку за різного вмісту хлориду натрію при ПФБГА-дериватизації і ТФМЕ альдегідів з водних розчинів.

Окремо можна відмітити, додавання висолювачів є необхідністю. Варто пам'ятати, що реальні зразки не є ідеальними розчинами, чи навіть просто розчинами з деіонізованої води, а й можуть містити солі, і завжди мають певну невідому величину йонної сили. Додавання порівняно великого вмісту солі (хлориду натрію) дає порівняно однакову йонну силу розчину у всіх досліджуваних зразках, зокрема у калібрувальних розчинах.

3.4. Характеристика розроблених методик ТФМЕ

При встановлених оптимальних параметрах було проведено побудову калібрувальних графіків та проведено аналіз реальних зразків. Ароматичні альдегіди, як основу ароматів, було визначено у зразках чаю та кави. Діальдегіди є інтересом медичних досліджень, при аналізі біологічних рідин. Оскільки робота з реальними зразками біологічних рідин пов'язана з ризиками інфекційних захворювань і біологічної небезпеки, методику було апробовано на

імітованій рідині організму, яка за йонним складом відповідає плазмі крові людини.

3.4.1. ТФМЕ ароматичних альдегідів у напоях

У визначених оптимальних умовах, а саме при дериватизації з ПФБГА за рН розчину 4,0 протягом 20 хв з десятикратним надлишком дериватизуючого реагенту, з ТФМЕ при 60°C протягом 30 хв з добавкою хлориду натрію 10%, було проведено ГХ/ПІД визначення. Кількісні характеристики градувального графіка, який було побудовано за розчинами концентрацій 0,010-50 ммоль/л, наведені у таблиці 3.3., при цьому значення концентрацій наведено у мкг/л. Межі виявлення було розраховано зі значень градувального графіка за 3-S критерієм, а відносне стандартне відхилення розраховано з аналізу трьох паралельних вимірювань однієї концентрації за довірчої імовірності 95%.

Таблиця. 3.3.

Кількісні характеристики ГХ/ПІД визначення після ТФМЕ діальдегідів (n=3, p=0,95).

Сполука	R ²	МВ, мкг/л	Діапазон лінійності, мкг/л	RSD, %
2-фуральдегід	0,9987	25	80 – 900	10
бензальдегід	0,9993	13	40 – 500	12
2,4-диметилбензальдегід	0,9975	19	60 – 300	15
4-метоксибензальдегід	0,9964	23	80 – 300	3

Рівняння градувальних графіків (де S – площа піку, а C – концентрація в мг/л):

- для 2-фуральдегіду: $S = (-13 \pm 54) \cdot 10 + (227 \pm 11) \cdot 10 \cdot C$
- для бензальдегіду: $S = (18 \pm 39) \cdot 10 + (310 \pm 15) \cdot 10 \cdot C$

- для 2,4-диметил-бензальдегіду: $S = (58 \pm 54) \cdot 10 + (221 \pm 33) \cdot 10 \cdot C$
- для 4-метокси-бензальдегіду: $S = (-10 \pm 29) \cdot 10 + (122 \pm 22) \cdot 10 \cdot C$

Відносне стандартне відхилення не перевищує 15%, що є допустимим при аналізі за даного рівня концентрацій, враховуючи виконання усіх кроків вручну. Варто відмітити, що метод ТФМЕ на відміну від рідинної екстракції може бути автоматизовано спеціальною приставкою (наприклад, Agilent PAL Autosampler Systems), що економить час персоналу та підвищує відтворюваність.

Було проаналізовано зразки напоїв: чорний чай, зелений чай, зелений чай з ароматизатором, та зразок кави. Значну кількість 2-фуральдегіду було виявлено у каві, для вимірювання зразок кави було розведено в 50 разів, щоб провести вимірювання у допустимому діапазоні лінійності градуовального графіка, а також зменшити вплив матриці. В усіх зразках не було виявлено 4-метоксибензальдегід, у всіх зразках чаю був присутній бензальдегід, у більш ферментованому чорному чаї його вміст був вище ніж в зелених чаях (таблиця 3.4.).

Таблиця. 3.4.

Результати визначення вмісту ароматичних альдегідів в напоях за розробленою методикою.

	2-фуральдегід, мкг/л	бензальдегід, мкг/л	2,4-диметил- бензальдегід, мкг/л	4-метокси- бензальдегід, мкг/л
Чорний чай	-	58	43	-
Зелений чай	-	45	-	-
Зелений чай з ароматизатором	-	36	-	-
Кава	$8,8 \cdot 10^3$	58	-	-

Приклад хроматограми реального зразку чаю наведено на рис.3.18. Присутня велика кількість компонентів, присутні піки дериватів альдегідів та внутрішнього стандарту декафлуоробіфенілу.

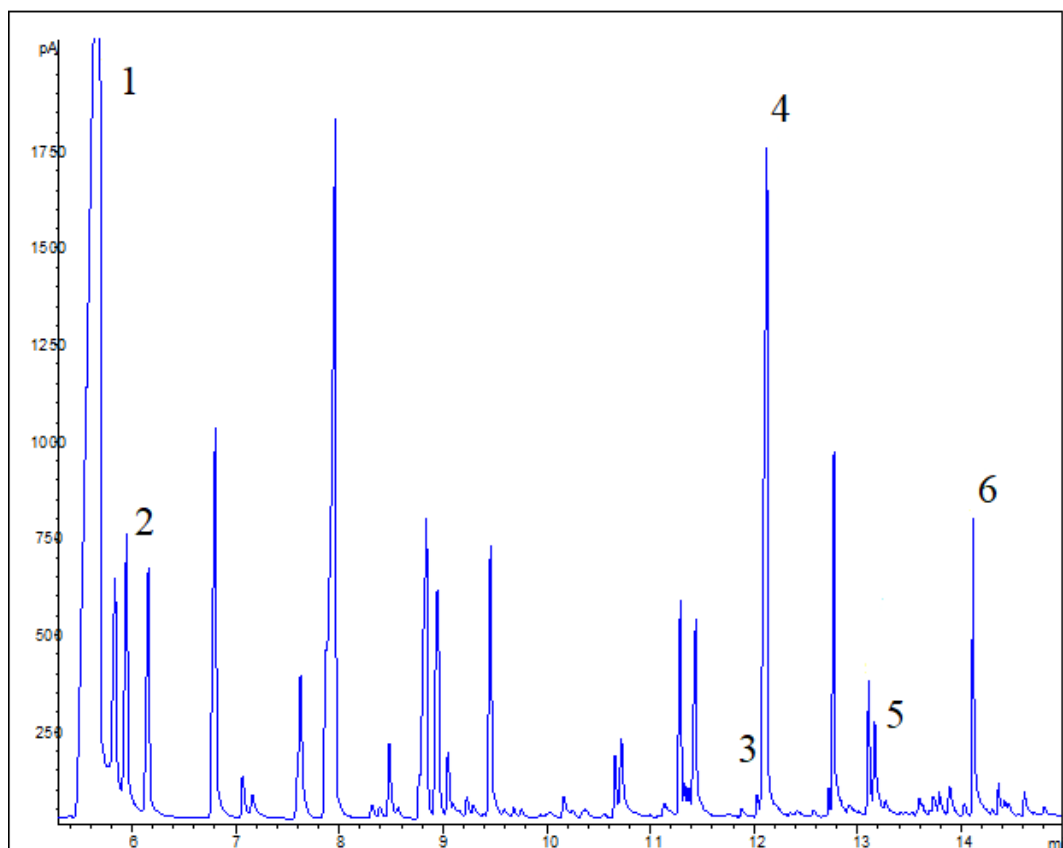


Рис. 3.18. Хроматограма проби чорного чаю, спостерігаються піки: 1 – ПФБГА, 2 – декафлуоробіфенілу, 3 і 4 – двох ізомерів дериватів бензальдегіду, 5 і 6 – двох ізомерів дериватів 2,4-диметилбензальдегіду.

Перевірку правильності методики було виконано методом «введено-знайдено» на зразку чорного чаю. Результати наведено в таблиці 3.5. Розкид даних не перевищує 12%, що відповідає відтворюваності аналізу градуювальних розчинів, а повернення відхиляється від 100 не більше ніж на 16%, характер відхилень випадковий, без переважаючого зміщення в більші чи менші значення, що свідчить про відсутність систематичної похибки чи нівелюючого впливу матриці на вилучення.

Таблиця.3.5.

Результати перевірки правильності методики на зразку чорного чаю методом «введено-знайдено» (n=3, P=95%).

Альдегід	Введено, мкг	Знайдено, мкг	Знайдена добавка, мкг	Відносний ступінь повернення, %	RSD, %
	0,00	0,140±0,023	-	-	12
бензальдегід	0,03	0,173±0,006	0,033	110	1,4
	0,09	0,220±0,006	0,080	89	4,2
2,4-диметил- бензальдегід	0,00	0,133±0,014	-	-	4
	0,03	0,161±0,009	0,029	97	2
	0,06	0,190±0,020	0,057	95	10
4-метокси- бензальдегід	0,00	0,00±0,01	-	-	10
	0,03	0,03±0,00	0,03	100	2
	0,06	0,07±0,01	0,07	116	3

За допомогою додаткових досліджень рівноваги між водною фазою, газовою фазою і сорбентом було розраховано ступені вилучення та коефіцієнти концентрування дериватів ароматичних альдегідів при проведенні парофазної ТФМЕ. Результати наведено у таблиці 3.6. Вилучення корелює з леткістю сполук, так для найбільш леткого деривату 2-фуральдегіду вилучення сягало 24%. Надзвичайно високі коефіцієнти концентрування (від 600 до 2700) зумовлені термічною десорбцією речовин у випарнику, без розведення.

Таблиця.3.6.

Ступені вилучення та коефіцієнти концентрування дериватів ароматичних альдегідів на покриттів ПДМС-ДВБ комерційного волокна для ТФМЕ.

Сполука	R, %	K
2-фуральдегід	24	2700
бензальдегід	12	1400
2,4-диметилбензальдегід	6	660
4-метоксибензальдегід	6	680

3.4.2. ТФМЕ ароматичних альдегідів у розчинах, що імітують йонний склад крові

Аналогічним чином, у визначених оптимальних умовах саме для діальдегідів, а саме при дериватизації з ПФБГА за рН розчину 4,0 протягом 20 хв з десятикратним надлишком дериватизуючого реагенту, з ТФМЕ при 80°C протягом 30 хв з добавкою хлориду натрію 1%, було проведено ГХ/ПД визначення. Кількісні характеристики за даними градуовального графіка наведені у таблиці 3.7, який було побудовано за розчинами 0,10-10 мкмоль/л.

Таблиця. 3.7.

Кількісні характеристики ГХ/ПД визначення діальдегідів у водних розчинах після ТФМЕ (n=3, p=0,95)

Сполука	R ²	МВ, мкг/л	МКВ, мкг/л	МКВ, мкмоль/л	Діапазон лінійності, мкг/л	RSD, %
гліоксаль	0,997	8	28	0,5	30-300	3,6
метилгліоксаль	0,994	16	55	0,8	60-400	3,6
малоновий діальдегід	0,999	5	16	0,2	20-400	4,7

Значення концентрацій наведено у мкг/л та у мкмоль/л для зручності порівняння. В дослідженнях медичного характеру частіше вказують вміст малонового діальдегіду в мкмоль/л (чи ммоль/л) Межі виявлення було розраховано зі значень градувального графіка за 3S критерієм, а межу кількісного визначення за 10S критерієм. Відносне стандартне відхилення розраховано за довірчої імовірності 95% з трьох паралельних вимірювань.

Як модельний розчин використовували імітовану рідину організму, яка відтворює концентрацію іонів у плазмі крові (таблиця 3.8.). Така суміш часто використовується для перевірки стійкості матеріалів для імплантації.

Таблиця. 3.8.

Порівняння йонного складу розчину, що імітує плазму крові та плазми крові

йони	Імітована рідина організму, С, ммоль/л	Плазма крові людини, С, ммоль/л
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	148,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

Досліджували перевірку правильності методики методом «введено-знайдено» на такій рідині. Результати наведено в таблиці 3.9. Результати демонструють відсутність суттєвого впливу йонів присутніх в плазмі крові на вилучення дериватів.

Результати перевірки правильності методики на зразку імітованої рідини організму методом «введено-знайдено».

	Введено, мкмоль/л	Знайдено, мкмоль/л	Відносний ступінь повернення (RR), %
гліюксаль	4,0	4,1	102
метилгліюксаль	0,8	0,7	84
малоновий діальдегід	4,0	3,9	99

Така перевірка була особливо важлива для аналізу діальдегідів у зв'язку з впливом йонної сили на вилучення як було зазначено у пункті 3.3.3.

Хроматограму модельного розчину з добавками діальдегідів наведено на рис.3.19. Наявні піки, що не відповідають дериватам ймовірно є домішками з повітря та солей, з яких було приготовано модельний розчин та як видно на рис.3.19 не заважають визначенню дериватів.

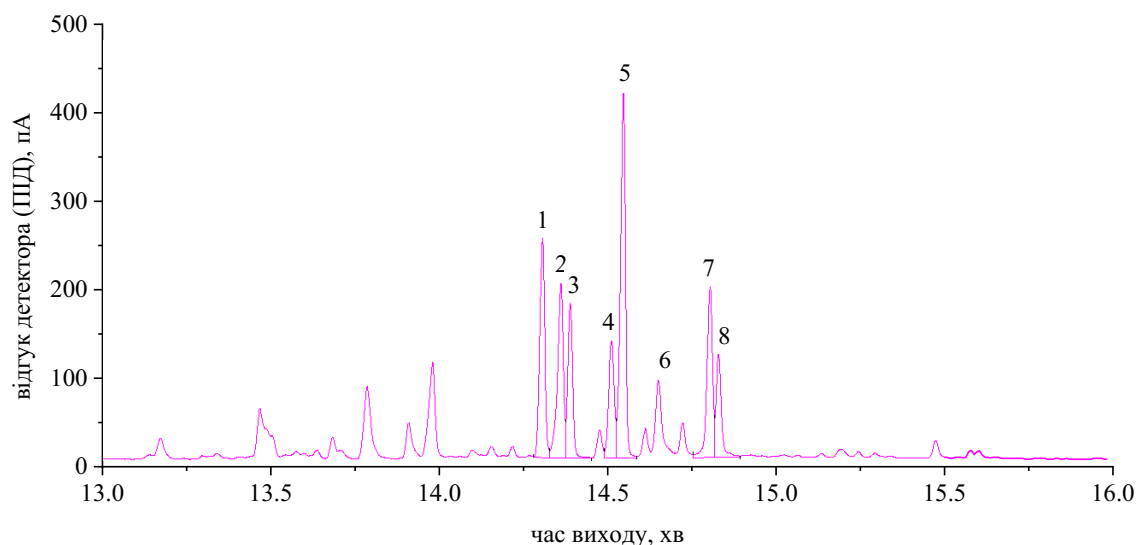


Рис. 3.19. Хроматограма імітованої рідини організму з добавками діальдегідів, наведено піки ізомерів дериватів: 1, 2 – гліюксалю, 3, 4, 5 – метилгліюксалю, 6, 7, 8 – малондіальдегіду.

3.4.3. Порівняння розроблених методик з попередньо відомими

Було проведено порівняння характеристик одержаних методик з такими, що вже відомі. В першу чергу для порівняння представлено методики направлені на схожі типи зразків та направлені на визначення альдегідів з подібними чутливістю і селективністю. Тобто не враховувались методики на визначення в повітрі, що передбачають зовсім інші методи відбору зразків (часто це активне чи пасивне накопичення альдегідів на сорбентах), а також неселективні методики, направлені на визначення одного компонента, наприклад визначення бензальдегіду в зразку бензилового спирту, де очевидно не є присутніми інші альдегіди. Натомість порівняння проведено з методиками які передбачають дериватизацію (не лише з ПФБГА), та мають етап розділення – рідинна хроматографія, газова хроматографія, капілярний електрофорез.

Порівняння вибраних параметрів, умов проведення та кількісних характеристик різних методик для визначення ароматичних альдегідів наведено у таблиці 3.10.

Таблиця. 3.10.

Таблиця порівняння методик визначення ароматичних альдегідів.

Альдегіди	Зразки	Пробопідготовка та визначення	МВ, мкг/л	Лінійний діапазон ГГ, мкг/л	Тривалість	Джерело
бензальдегід 2-фуральдегід	чай, кава	Дериватизація ПФБГА, ТФМЕ ГХ/ ПД			1 год 20 хв	Розроблена методика [78]
2-фуральдегід	Молочні продукти	Трихлороцтова кислота 100°C, центрифугування ВЕРХ/ ДМД			~ 1 год. 15хв	[85]
бензальдегід	вода	Дериватизація ПФБГА, рідинна екстракція ГХ/ ЕЗД			~ 3 год.	Стандарт ЕРА 556 [34]
2-фуральдегід	Пиво, оцет	Дериватизація ПФБГА, ТФМЕ ГХ/ МС			~ 1 год.	[86]

Розроблена для ароматичних альдегідів методика направлена на аналіз зразків приготованого чаю, може бути порівняна з наявними методиками інших напоїв. Наявні в літературі дані по аналізу в чаях, або носять кількісну характеристику присутності альдегідів за ГХ/МС визначенням, або якщо і містять кількісне значення вмісту альдегідів, не вказують дані по валідації і характеристиками методики, як наприклад дослідження по складу ферментованих і неферментованих чаїв, в якому використали ТФМЕ альдегідів без дериватизації ГХ-МС для компонентів приготованого чаю з перерахунком результатів в данні на графіках для порівняння [22]. Якщо ж порівнювати її з визначенням в інших напоях і продуктах, то можна побачити, що межі виявлення та межі кількісного визначення цілком конкурентноспроможні з наявними в літературі, при використанні простішого і дешевшого детектора (полуменево-іонізаційного детектора порівняно з мас-спектрометричним визначенням чи використанням електрон-захоплювального детектора). Причиною цього, є вибір оптимальних рН, температури сорбції і вмісту висолувача саме для ароматичних альдегідів без вибору компромісу з аліфатичними альдегідами і слідує за цим поступок в чутливості.

Порівняння вибраних параметрів, умов проведення та кількісних характеристик різних методик для визначення діальдегідів наведено у таблиці 3.11. Особливістю є дуже поширене використання інших методів дериватизації, найчастіше тіобарбіторової кислоти, для малонового діальдегіду, суттєві недоліки яких було описано в огляді літератури. У випадку діальдегідів також спостерігається, що межі виявлення та межі кількісного визначення подібні, хоча і частково поступаються чутливості, наявним в літературі через використання простішого і дешевшого детектора. Якщо оцінити межі визначення, то розроблена методика цілком придатна до аналізу реальних зразків, враховуючи вказані в літературі значення вмісту малонового діальдегіду в крові здорових волонтерів в межах 75 – 540 мкг/л. Перевагами при цьому є менші затрати часу на дериватизацію та ТФМЕ, уникнення нагрівання проб до

високих температур до проходження дериватизації (оскільки це може призводити до втрат аналітів).

Таблиця. 3.11.

Таблиця порівняння параметрів методик визначення діальдегідів.

Методика	Аналіти	Зразок	Дериватизація	Лінійний		Тривалість аналізу	Джерело
				МВ, мкг/л	діапазон ГГ, мкг/л		
ТФМЕ-ГХ/ПД	глюксаль,	водні розчини	ПФБГА 20хв рН 3,5-4,5	8	30-300	1 год 10 хв	Розроблена методика
	метилглюксаль,			16	60-400		
	малоновий діальдегід			5	20-400		
ВЕРХ /УФ-Вид	малоновий діальдегід	Буферні розчини, плазма	Гідралазин рН 7,4 60°C 60хв	2	7,2-	1 год 15 хв	[34]
ТФЕ-капілярний електрофорез	глюксаль, метилглюксаль	сеча, водні розчини	Тіобарбітурова кислота 75°C 90хв	0,2	1,0–2000,0	1 год 46 хв	[38]
				0,5	2,0-2000,0		
ТФМЕ-ГХ/МС	глюксаль, метилглюксаль	водні розчини	ПФБГА 2 год	-	5,7–150 7,3–100	3 год 40 хв	[34]

3.5. Висновки до розділу 3.

З використанням фایбера з комерційно доступним покриттям з ПДМС-ДВБ було розроблено методику визначення ароматичних альдегідів в безалкогольних напоях (завареному чаї, каві) та методику визначення діальдегідів в водних розчинах та плазмі крові. При пробопідготовці проводили дериватизацію з ПФГА, ТФМЕ в парофазному варіанті з термічною десорбцією, з наступною газовою хроматографією і визначенням полуменево-іонізаційним детектором.

Було встановлено оптимальні умови для пробопідготовки ароматичних альдегідів: дериватизація при рН 4 за десятикратного надлишку ПФБГА протягом 20 хв., додавання натрій хлориду до вмісту 10% та проведення ТФМЕ

з газової фази над розчином з температурою 60°C протягом 30 хв. Межі виявлення і межі кількісного визначення дозволяють визначати вміст 2-фуральдегіду і бензальдегіду в чаях, а аналіз реальних зразків показав вищий вміст бензальдегіду в зразку чорного чаю порівняно з менш ферментованим зеленим чаєм.

Також було визначено оптимальні умови для пробопідготовки діальдегідів: дериватизація при рН 4 за десятикратного надлишку ПФБГА протягом 20 хв., додавання натрій хлориду до вмісту 1%та проведення ТФМЕ з газової фази над розчином з температурою 80°C протягом 20 хв. Виявлено суттєву відмінність у впливі висолювача на вилучення дериватів діальдегідів порівняно з ароматичними альдегідами.

Методи демонструють задовільну відтворюваність при проведенні ТФМЕ «вручну» (без приставки автосамплера), дієвість розроблених методів перевірено методом стандартних добавок, RSD становить 3 – 10%, відносний ступінь повернення (relative recovery) знаходиться в межах 84 – 102 %.

За тривалістю, простотою, доступністю, кількістю використаних розчинників і зразків розроблені методики не поступаються відомим з літератури, а часом і переважають їх. Наприклад за тривалістю аналізу розроблена методика є кращою порівняно зі стандартною методикою США для визначення сполук у питних водах, де тривалість в 2 рази більша. Розроблені методики відповідають вимогам зеленої хімії, особливо порівняно з ВЕРХ методиками. Підібрані оптимальні умови дозволяють при визначенні з полуменево-іонізаційним детектором одержати чутливість порівняну з такою, яку отримували з мас-спектрометром. Тривалість аналізу даної методики менша, а у випадку порівняння з методиками для малонового діальдегіду ми уникаємо нагрівання зразку, що може призводити до утворення олігомерів.

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОКРИТТІВ НА ПЛАСТИНКАХ ТА ЯКОРАХ МІШАЛКИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Наявність комерційно доступних матеріалів для ТФМЕ (волокно, якірців з покриттями) є важливою складовою популярності цих методик. Однак все ще існує ряд недоліків. По-перше, ряд доступних покриттів обмежений, дещо більший вибір для волоконної ТФМЕ, менший – для ТФМЕ на мішалках. По-друге, їх виробництвом займаються іноземні компанії, відсутнє таке виробництво в Україні. Це призводить до того, що ціна фایберів доволі висока, що в поєднанні з крихкістю файберів, приводить до малої доступності використання ТФМЕ методів в аналітичних лабораторіях незважаючи на їх переваги у віднесенні до методів «зеленої хімії», простоті виконання, високій чутливості і достатній відтворюваності. Синтез покриттів для ТФМЕ досить поширена тематика, однак наявні методики часто потребують складного обладнання та є дороговартісними.

У зв'язку з вищезазначеним, другою частиною роботи була розробка методу одержання покриттів придатних для ТФМЕ на мішалках чи волокні, яка дозволяла б просто і за невелику вартість, з обладнанням зазвичай присутнім в дослідницькій чи аналітичній лабораторії, синтезувати покриття для сорбції неполярних і напів-полярних органічних сполук.

4.1. Вибір складу суміші та синтез покриттів.

Синтез покриттів було проведено за золь-гель синтезом. Кожний компонент суміші для золь-гель синтезу виконує певну функцію. Розчинники забезпечували гомогенність суміші, а трифлуороцтова кислота каталізатор, з додаванням якої починались реакції. ПДМС з кінцевими ОН-групами становив основу покриття – довгі полімерні ланцюги, які в сітку були зв'язані за допомогою золь-гель прекурсорів, як метилтриметоксисилан, біс(триметоксисилілпропіл)амін. При цьому деякі золь-гель прекурсорів, що

містили функціональні групи, окрім участі у формуванні сітки, також впливали на гідрофобні взаємодії чи полярність покриттів.

Усі покриття наведені далі в роботі мають назви відповідно до складу суміші при їх синтезі, як перелік полімеру-основи та усіх золь-гель прекурсорів (скорочені назви). Наприклад, покриття з ПДМС, метилтриметоксисиланом (МТМОС), титан ізопропоксидом (ТПП), біс(триметокси-силілпропіл)аміном (БІС) та амінопропілтриметоксисиланом (Амінопропіл- чи NH₂-) буде записано як ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл.

4.1.1. Підбір складу золю.

Попередні дослідження включали спроби відтворити синтез покриттів на основі ПДМС з літератури, що в деяких випадках показало відсутність достовірної інформації щодо особливостей змішування, нанесення чи висушування покриттів.

Покрокова схема синтезу покриття наведена на рис.4.1. Детально процедуру описано в пунктів 1.4. Усі кроки направлені для одержання гомогенної суміші, формування золю й одержання рівномірної плівки покриття на підложці. Дія ультразвуку мала на меті як пришвидшити формування золю, так і усунути можливі бульбашки повітря.

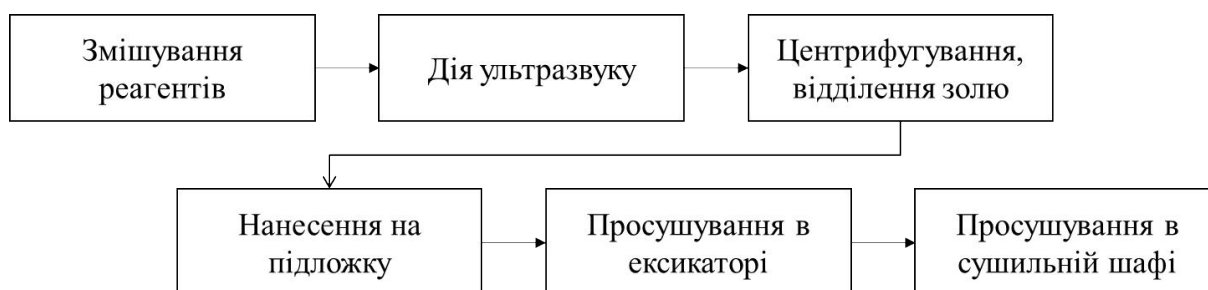


Рис.4.1. Схема проведення синтезу покриттів за золь-гель технологією.

На першому етапі досліджень покриття оцінювались з точки зору швидкості формування золю, гелю, застигання на повітрі і в сушильній шафі. Також, як найбільш поширене ПДМС покриття одержане за золь-гель синтезом, було одержано покриття ПДМС-МТМОС за методикою наукової групи Маліка

[60]. Склад сумішей покриттів синтезованих для попередніх досліджень наведено у таблиці А.1. в додатку А.

Аналіз літератури показав, що при синтезі покриттів часто використовується кислотний каталіз, у зв'язку з чим і було обрано проведення синтезу за присутності трифлуорооцтової кислоти. Синтез в лужному середовищі теж використовується, й зустрічається для синтезу наночастинок, сорбентів, порошків. Причиною цього є різниця швидкості гідролізу та конденсації у кислому та лужному середовищах, та як наслідок різна швидкість зростання ланцюгів у довжину чи розгалуження й збільшення об'єму частинок (рис.1.10) [66,67].

Окремим питанням є використання метилтриметоксисилану чи метилтриетоксисилану, які сприяють утворенню золь з різною швидкістю застигання. Покриття з метилтриетоксисиланом часто не формували покриття навіть при висушуванні кілька годин при 250 °С, на відміну від метилтриметоксисилану, який було обрано. Це відповідає і літературним даним, за якими метилтриметоксисилан застосовується для синтезу покриттів значно частіше.

Швидкість застигання значною мірою залежить від вмісту води, внаслідок першого етапу синтезу – гідролізу прекурсорів. Введення води в великих кількостях призводить до утворення осадів, застигання гелю ще до нанесення суміші на підложки. Відповідно додавання води напряду викликає такий ефект перед тим як розчин буде перемішано. Тож вода була додана разом з каталізатором, а саме було використано 97% трифлуорооцтову кислоту (й відповідно 3% води).

Додавання розчинників було потрібне при введенні ізопропоксиду титану в суміш, для його змішування з ПДМС та прекурсорами, а також для запобігання випадіння оксиду титану в осад при роботі з ним в лабораторії без додаткового осушення повітря, оскільки розчин ізопропоксиду титану в ізопропанолі є більш

стійким до гідролізу при контакті з повітрям ніж чистий ізопропоксид титану. Варто відмітити, що додавання ізопропоксиду титану призводить до утворення покриттів білого кольору, непрозорих повністю чи частково, залежно від товщини покриття, температури прожарювання та вмісту титану (рис.4.2). Це суттєвий недолік для покриттів, для яких важливі оптичні характеристики, але це не було проблемою для проведення сорбції. Можна лише відмітити, що такі покриття не придатні для спектрофотометричного вимірювання сорбованих речовин на скельцях методом дифузного відбиття.



Рис.4.2. Приклади покриттів а) з вмістом титану, б) з нітрогенвмісними прекурсорами (які за присутності більше 15% потемніли при висушуванні).

Додавання ПАРів (наприклад Тритону-Х100) спричиняло загущування золю до густого гелю протягом лічених хвилин, ще до його можливого рівномірного нанесення на підложку, що ймовірно було пов'язане з наявністю води як домішки у ПАРі. Доданий при синтезі ПЕГ не достатньо змішувався з ПДМС навіть в присутності дихлорометану та ізопропанолу.

Додавання високого (більше 10%) вмісту нітроген-вмісних модифікаторів призводить до згорання частини матеріалу при висушуванні плівок в сушильній шафі у присутності повітря. Це спостерігається по появі оранжево-коричневого забарвлення та появі тріщин (рис.4.2.б).

4.1.2. Оцінка наявності дефектів.

Після нанесення золю при висушуванні відбувалось видалення розчинника і летких компонентів. За занадто швидкого видалення великих крапель

розчинника до формування щільної сітки зв'язків, структура колапсує, утворюються тріщини. Деякі з таких дефектів були видимі лише при збільшенні під оптичним мікроскопом. Приклади зображень покриттів при збільшенні наведено на рис.4.3. Видно, що покриття з титаном оптично менш прозорі, фото записувалось не за пропускання, а за відбивання світла від поверхні.

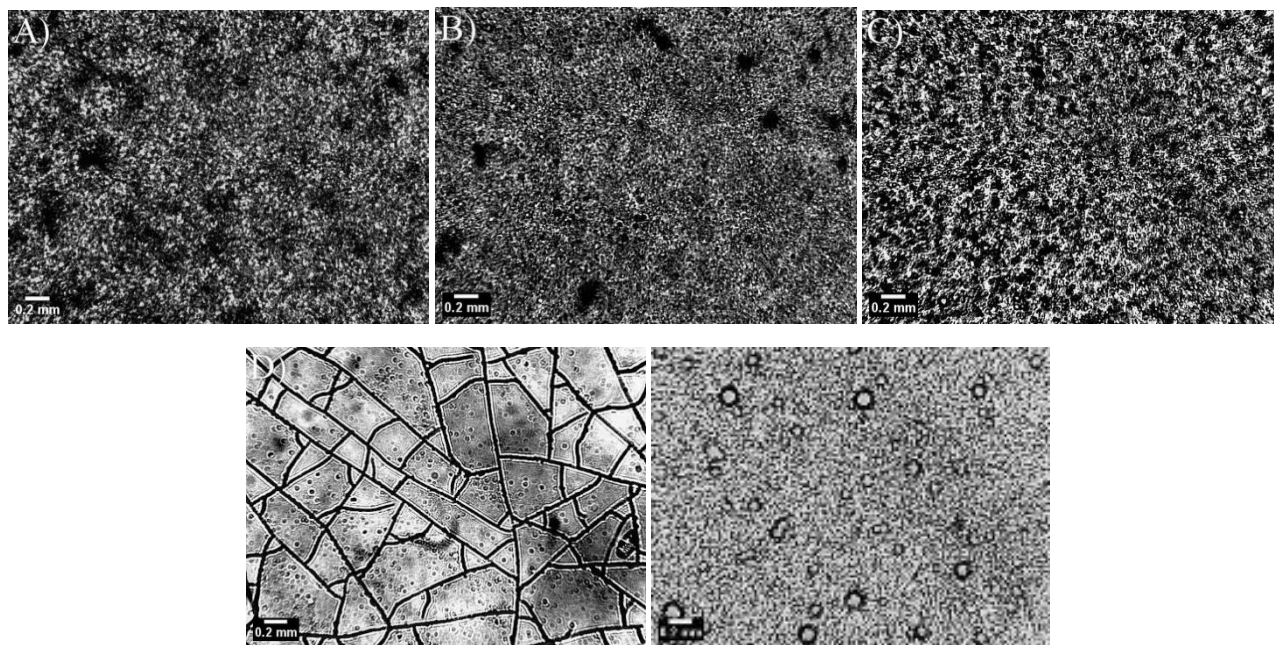













Рис.4.3. Фото покриттів під 300-кратним збільшенням оптичного мікроскопу. А) ПДМС-МТМОС-ТП-Феніл, В) ПДМС-МТМОС-ТП-ПЕГ, С) ПДМС-МТМОС-ТП-Геніосіл, D) ПДМС-МТМОС, Г) ПДМС-МТМОС-БІС-Феніл.

Для одержання покриттів без тріщин підложки залишали висувуватись в ексікаторі не менше доби, а лише потім висувували в сушильній шафі, поступово піднімаючи температуру від кімнатної. Покриття ПДМС-МТМОС при нанесенні на скельця наносилось рівномірно і висихало без дефектів на невеликих окремих ділянках, але більша частина покриття містила тріщини (рис.4.3.д). Усі інші покриття, які використовувались в подальших дослідженнях формувались без таких дефектів. Варто зауважити, що на покриттях з титаном не спостерігається окремих великих часточок оксиду титану (рис.4.3. А-С). Покриття в такому збільшенні на вид мають досить рівномірну структуру. Склад покриттів, що досліджувались далі, наведено в таблиці.4.1.

Таблиця 4.1.

Склад сумішей для золь-гель синтезу покриттів використаних в роботі

	ПДМС	МТМОС	ТІП	БІС	інші	ГМДС	Розчинники	Кислота	Фото покриттів	Властивості і спостереження
ПДМС-МТМОС	32%	50%	-	-	-	5%	-	12%		Тонке, нерівномірно, тривалий час висушування
ПДМС-МТМОС-БІС	32%	35%	-	12%	-	5%	-	15%		Нерівномірне нанесення, середній час висушування
ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС	22%	16%	8%	8%	-	3%	32%	10%		Біле, швидке висушування, висока в'язкість
ПДМС-МТМОС-ТІП-Феніл	22%	16%	8%	-	8%	3%	32%	10%		Біле, швидке висушування, висока в'язкість
ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Феніл	22%	16%	8%	4%	5%	3%	32%	10%		Біле, швидке висушування, рівномірне нанесення
ПДМС-МТМОС-ТІП-Геніосіл	23%	15%	9%	-	5%	3%	35%	9%		Біле, швидке висушування, висока в'язкість
ПДМС-МТМОС-ТІП-ПЕГ	20%	20%	10%	-	10%	3%	30%	7.5%		Дуже висока в'язкість, формування згустків
ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Ціанопропіл	22%	11%	8%	5%	10%	3%	32%	8.5%		Висока в'язкість, набуває оранжевого відтінку
ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Амінопропіл	22%	11%	8%	5%	10%	3%	32%	8.5%		Висока в'язкість, набуває оранжевого відтінку
ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Ціанопропіл*	18%	-	7%	4%	35%	3%	26%	6.5%		Висока в'язкість, набуває оранжевого відтінку, тріщини
ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Амінопропіл*	18%	-	7%	4%	35%	3%	26%	6.5%		Сильне розтріскування, «згорає»

*(не використовувалось, з дефектами)

В таблиці 4.1 наведено опис покриттів. В'язкість оцінювалась якісно, як порівняння рідин при відборі дозатором і нанесення на скло. Вимірювання в'язкості кількісно не проводилось, оскільки ця характеристика не була сталою в часі, через початок формування гелю. В усіх описаних випадках вміст води не перевищував 1% і був введений разом з трифлуорооцтовою кислотою.

Покриття позначені в таблиці 4.1 як ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Ціанопропіл* та ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл* були спробою збільшити частку функціональних груп у покритті, однак такий вміст функціональних прекурсорів (35%) призвів до суттєвого розтріскування та пожовтіння, фактично «згорання» покриттів, що підтверджувалось також ІЧ спектрами (а саме присутністю С-О зв'язків, рис. не наведено). Вміст ціанопропілтриметоксисилану та амінопропілтриетоксисилану до 10% призводив до пожовтіння покриття в місцях з порівняно більшою товщиною, але такі покриття не містили суттєвих ознак «згорання» матеріалу, в тому числі і по оцінці їх ІЧ спектрів, про що буде сказано далі в пункті 4.2.

Можна відмітити той факт, що покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-ПЕГ було одержано ігноруючи погане змішування ПДМС та ПЕГ за обраних розчинників, й одержане покриття не було достатньо однорідним.

4.1.3. Вплив способу нанесення на характеристики покриттів

Одержаний золь було нанесено на попередньо протравлені підложки. Спосіб нанесення переважно зумовлювався формою підложки. Зокрема, на пластинки $1 \times 1 \text{ см}^2$, які поміщались в спеціальний пристрій, що забезпечував їх обертання зі сталою швидкістю, було нанесено золь методом спін-коатінг. Цей метод дає дуже тонку плівку, що запобігає утворенню тріщин при висушуванні в окремих випадках. Однак при цьому товщина і маса покриття, що залишаються на підкладці порівняно малі, незалежно від кількості матеріалу нанесеного в процесі («зайвий» матеріал при обертанні видаляється з поверхні під дією

відцентрової сили). Нанесення в два шари дозволяє отримати більшу товщину, але вона все ще в десятки разів менша за початково нанесену масу.

Варто відмітити, що при адсорбції на поверхню це не відіграло б значної ролі, оскільки площа поверхні залишається сталою. Однак одержані покриття у більшості випадків переважно полімерні, тобто не кристалічні, а аморфний, пружний матеріал, що за сорбційними властивостями подібний до рідини – відбувається абсорбція в глибину полімерної сітки, більшою мірою за рахунок гідрофобних взаємодій. При нанесенні покриття в 2 шари (на якірці магнітної мішалки) – за несуттєвої зміни площі, спостерігалась досить суттєва зміна сорбційної ємності, що детальніше описано в пункті 4.4.

Тож для збільшення сорбційної ємності, та орієнтуючись на товщину комерційно доступних покриттів для ТФМЕ (7-150 мкм на волокні, 500-1000 мкм на якірцях магнітної мішалки), було випробувано нанесення безпосередньо краплі на покриття і її рівномірний розподіл по поверхні до початку формування плівки. Призначення цих плівок полягало в дослідженні властивостей покриттів, а для проведення сорбції покриття були нанесені на скляні якірці магнітної мішалки зануренням в розчин золю. Товщина та маса нанесеного матеріалу вказана в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Діапазон товщини покриттів одержаних за різними способами нанесення.

Метод нанесення	Маса, мг	Товщина, мкм
Безпосереднє нанесення з мікродозатора на пластинки	7,8 – 19,8	168 – 324
Занурення (Dip-coating) на якорі мішалки в 2 шари	6,3 – 44,7	62 – 443
Спін-коатінг на пластинках в 2 шари	2,0	≤25
Спін-коатінг на пластинках в 1 шар	1,4	≤10

Для занурення покриття в розчин використовувався дріт з нержавіючої сталі. На циліндричному якорі магнітної мішалки, на скляній оболонці по центру було додано скляний випуклий обідок, який вирішував дві проблеми. По перше він слугував для закріплення дротинки, що дозволяло міцно зафіксувати, переміщати і повертати якір, не торкаючись покриття. По друге, при використанні якоря, при обертанні до дна віали доторкається саме випукла частина, зберігаючи нанесене покриття від механічного стирання, що схематично продемонстровано на рис.4.4, забезпечуючи мінімально можливі втрати і суттєво продовжуючи термін служби покриття.

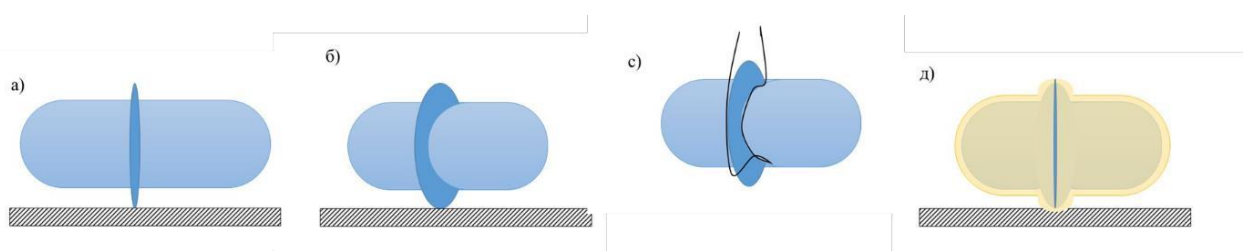


Рис.4.4. Схематичне зображення форми якоря мішалки до і після нанесення покриття. а) вигляд «прямо», б) вигляд «збоку», в) варіант закріплення мішалки дротинкою, д) мішалка з нанесеним покриттям. Жовтим позначено матеріал покриття.

Нанесення покриттів на якірці магнітної мішалки здійснювалось двічі, з проміжним висушуванням за кімнатної температури. При цьому суміші з ПДМС-МТМОС і подібні до неї мали в'язкість подібну до в'язкості води, погано закріплювались на якірці і не застигали в достатній мірі, щоб нанесення в один і в два шари відрізнялось по масі. Також в цьому випадку нанесення було досить нерівномірним, з більшою частиною покриття в нижній частині мішалки. Натомість покриття з додаванням БІС, Геніосілу, і, особливо, при додаванні титан ізопропоксиду, були більшої в'язкості і починали застигати практично одразу після нанесення, що дозволяло отримати досить рівномірної товщини покриття та збільшити масу матеріалу при нанесенні його в два шари. Фото таких покриттів на якірцях мішалок наведено на рис.4.5.

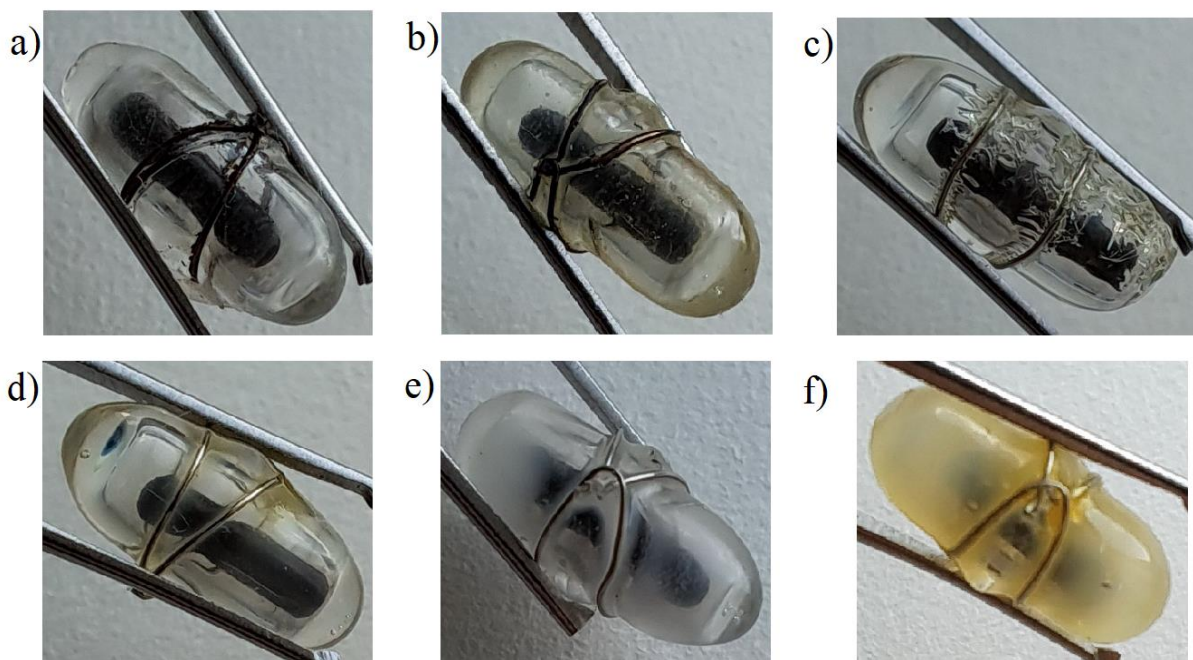


Рис.4.5. Фото якірців мішалки з нанесеними покриттями: а) ПДМС-МТМОС, б) ПДМС-МТМОС-ТІП, с) ПДМС-МТМОС-БІС, d) ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС, е) ПДМС-МТМОС-ТІП-Феніл, f) ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Феніл.

Вміст БІС необхідно було обирати мінімально необхідним, оскільки невелика (до 10%) його присутність призводила до пожовтіння покриттів після висушування при 200°C (рис.4.5. d та f), а надлишок (більше 15%) до темно-коричневого матеріалу (рис.4.2. б), що ймовірно відповідало частковому окисненню зв'язків з атомом азоту в складі покриття чи, що малоймовірно, формуванню спряжених подвійних зв'язків. Додавання титану спричиняло «непрозорість» покриттів (рис.4.2. е), що полегшувало візуальну оцінку рівномірності нанесення покриття.

Покриття на основі ПДМС гідрофобні, з кутом змочування поверхні більше 90°C (таблиця 4.3.), і при відсутності суттєвих відмінностей між функціональними групами, відмінності в куті змочування між покриттями зумовлені більш щільним розташуванням Si-CH₃ груп на поверхні, тобто щільнішим, більш зшитим покриттям [87]. За такими міркуваннями можна припустити, що титан ізопропоксид та Геніосіл є своєрідними зшиваючими агентами. Варто зауважити, що нерівність поверхні може суттєво впливати на

вимірювання, однак повторні вимірювання дали досить близькі результати, з найбільшим відхиленням лише для одного з покриттів ПДМС-МТМОС, яке було більш неоднорідне порівняно з іншими.

Таблиця 4.3.

Результати вимірювання кута змочування для синтезованих покриттів.

Тип покриття	Кут змочування, °	
ПДМС-МТМОС	99.7	± 0.8 (n=18)
ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС	104.43	± 0.16 (n=11)
ПДМС-МТМОС-ТПП-Геніосіл	105.64	± 0.18 (n=13)
ПДМС-МТМОС-БІС	99.28	± 0.15 (n=11)
ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл	103.31	± 0.22 (n=11)
ПДМС-МТМОС-ТПП-Феніл	102.56	± 0.13 (n=12)

Очікувалось, що фенільні групи в складі покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-Феніл (таблиця 4.3.) як гідрофобний фрагмент призведе до збільшення кута змочування, однак імовірно Si-CH₃ гідрофобні в подібній мірі, а розміри фенільних груп перешкоджали формуванню таких же щільних покриттів як без фенілтриметоксисилану. Точні причини залишаються невідомими, особливо враховуючи, що вміст фенільних груп в покритті достатньо низький (5% в суміші для синтезу).

Тобто, при нанесенні покриттів на етапі початкових досліджень було встановлено, що до складу покриттів необхідно включити реагенти (золь-гель прекурсори), які можуть забезпечити рівномірність нанесення суміші. Тобто, необхідні сполуки, що забезпечують застигання покриття на якійсь, тобто підложці нерівної форми, достатньо рівномірно по всій поверхні, за кімнатної температури, щоб мати можливість проводити нанесення в два шари, але уникнути деформацій чи утворення тріщин, яке характерно при швидкому видаленні розчинників за високих температур. «БІС» та ізопропоксид титану є такими реагентами.

Після того як було сформовано «основу» покриття – обрано компоненти, що забезпечують стійкість структури, було також одержано покриття з сумішами з золь-гель прекурсорами з фенільною, амінопропільними та ціанопропільними групами. Їх додавання описано в таблиці 4.1., що також містить фото покриттів. Їх додавання було для модифікації покриття (порівняно з звичайним ПДМС-МТМОС покриттям, щоб забезпечити кращу сорбцію внаслідок зміни чи забезпечення додаткових взаємодій (наприклад π - π стекінг між фенільною групою і ароматичними кільцями досліджуваних аналітів).

4.2. ІЧ-спектри покриттів.

Вміст складу суміші для золь-гель синтезу був запланованим та відомим, що однак не можна сказати про одержане покриття. При центрифугуванні відбувалося розшарування фаз – верхня фаза містила досліджуваний золь, який в процесі висушування поступово перетворювався на полімерний гель, нижня фаза містила компоненти, які не прореагували. Для перевірки складу покриттів було записано ІЧ спектри. Такі спектри були записані у двох варіантах: спектри порушеного повного відбиття, тобто записані зі спеціальною приставкою безпосередньо з поверхні покриття на скельцях (рис.4.6), та як ІЧ спектри пропускання через плівку покриття зняту зі скла, без жодного перетирання, руйнування чи розведення (рис.4.7).

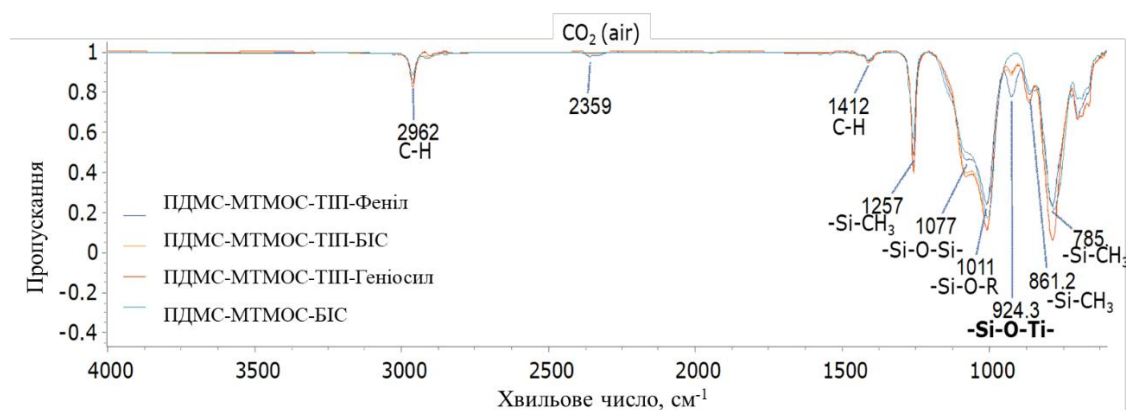


Рис.4.6. ІЧ-спектри покриттів одержані методом порушеного повного внутрішнього відбиття.

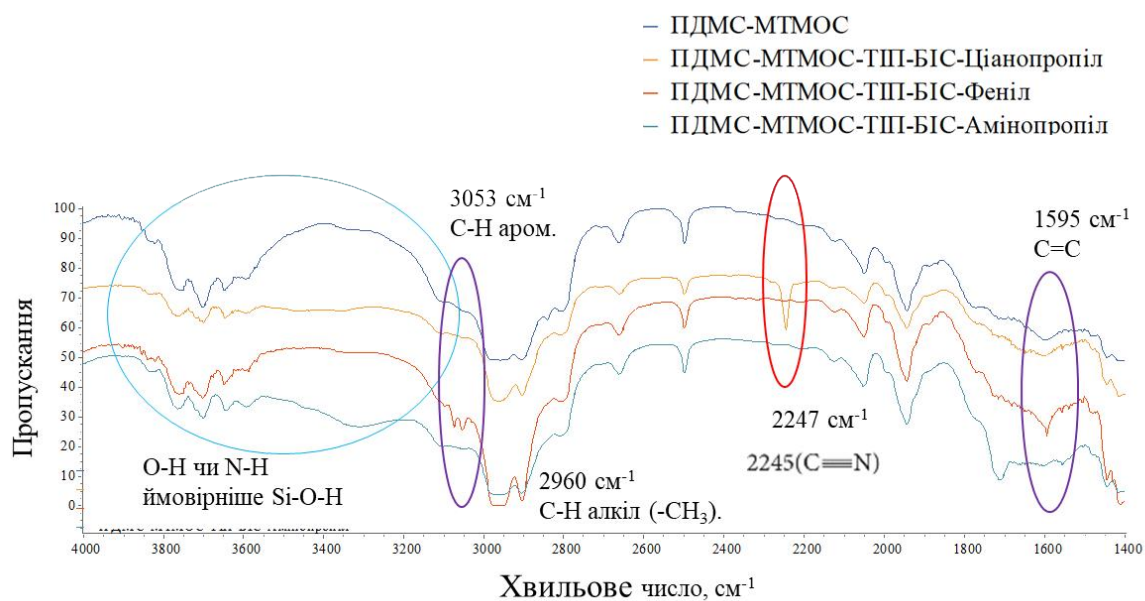


Рис.4.7. ІЧ-спектри синтезованих покриттів. Спектри отримані для зразків тонких плівок зажатих між скельцями без додавання KBr.

Інтерпретація одержаних спектрів здійснювалась з урахуваннях відомих літературних даних про коливання зв'язків груп в силосанах, полісилосанах, і матеріалах на основі ПДМС. ІЧ-спектри покриттів на скляних пластинах демонструють піки поглинання груп присутніх на поверхні покриття. Найінтенсивніші піки поглинання збігаються для всіх отриманих спектрів, вони відповідають характерним смугам груп в складі ПДМС [88,89]. Зокрема, це гостра смуга при 2960 cm^{-1} , що відповідає асиметричним валентним коливанням C–H груп Si–CH₃. Також присутні смуги при 1412 та 1258 cm^{-1} , що є відповідно деформаційними H–C–H коливання Si–CH₃). Найбільш інтенсивна смуга наявна при 1010 cm^{-1} з плечем при 1078 cm^{-1} , зумовлена асиметричними валентними коливаннями Si–O–Si та Si–O–R, а також присутня смуга Si–C коливання при 780 cm^{-1} .

У спектрах усіх покриттів, які містили ізопропоксид титану у складі розчинної суміші, спостерігається малоінтенсивна гостра смуга поглинання при 924 cm^{-1} (рис.4.6). Згідно з літератури [88], ця смуга відповідає коливанням Ti–O–Si, що підтверджує, що титан зв'язаний у структуру ковалентними зв'язками, а не існує як включення діоксиду титану.

На ІЧ спектрі за методом повного порушеного внутрішнього відбиття не спостерігалось інших окремих коливань функціональних груп. Тим не менш запис ІЧ спектрів покриттів без жодного розведення, хоча не був інформативний в області інтенсивного поглинання коливань груп ПДМС покриттів, показав коливання функціональних груп золь гель прекурсорів доданих в малих кількостях. Так, для покриття з суміші з фенілтриетосисиланом присутні коливання ароматичних С–Н (декілька малоінтенсивних піків біля 3053 cm^{-1} тобто більше 3000 cm^{-1}), а також невеликий пік при 1595 cm^{-1} ймовірно від С=С зв'язків. Покриття з суміші з використанням ціанопропілтриетоксисилану має коливання при 2247 cm^{-1} від CN (потрійний зв'язок). Усі покриття демонструють дуже невелике поглинання в діапазоні піків, що зазвичай пов'язані з ОН-групами, що свідчить про відсутність суттєвої кількості ОН-груп в покритті. Слабко виражений пік в цій області ($3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) спостерігається лише для покриття з амінопропільними групами.

Тобто можна стверджувати, що одержані покриття відповідають складу суміші з яких їх одержували, і на якісному рівні ми бачимо ті ж компоненти.

4.3. Термічний аналіз покриттів.

У даній роботі покриття синтезуються з метою використання у ТФМЕ. У той час як при ТФМЕ на якірці, тобто при сорбційній екстракції на якір магнітної мішалки, аналіти можуть змиватись розчинниками, більш перспективним і екологічним є термічна десорбція (яка можлива як для покриттів на фایбері, так і для десорбції з якірців при наявності спеціального обладнання). Для такого використання, в першу чергу для поєднання з газовою хроматографією, покриття повинні бути стабільними протягом усього процесу термічної десорбції. У той час як хроматографічні капілярні колонки з ПДМС повинні витримувати тривале нагрівання в печі до 250°C без розкладання, покриття при ТФМЕ зазвичай піддається лише короткочасному нагріванню в інжекторі, в

інертній атмосфері газу, що є рухомою фазою (переважно гелій), при постійній температурі в діапазоні 200 – 300°C. Щоб з'ясувати придатність покриттів до таких умов було одержано дериватограми покриттів в інертній атмосфері аргону при нагріванні зі швидкістю 20°C/хв (рис.4.8)

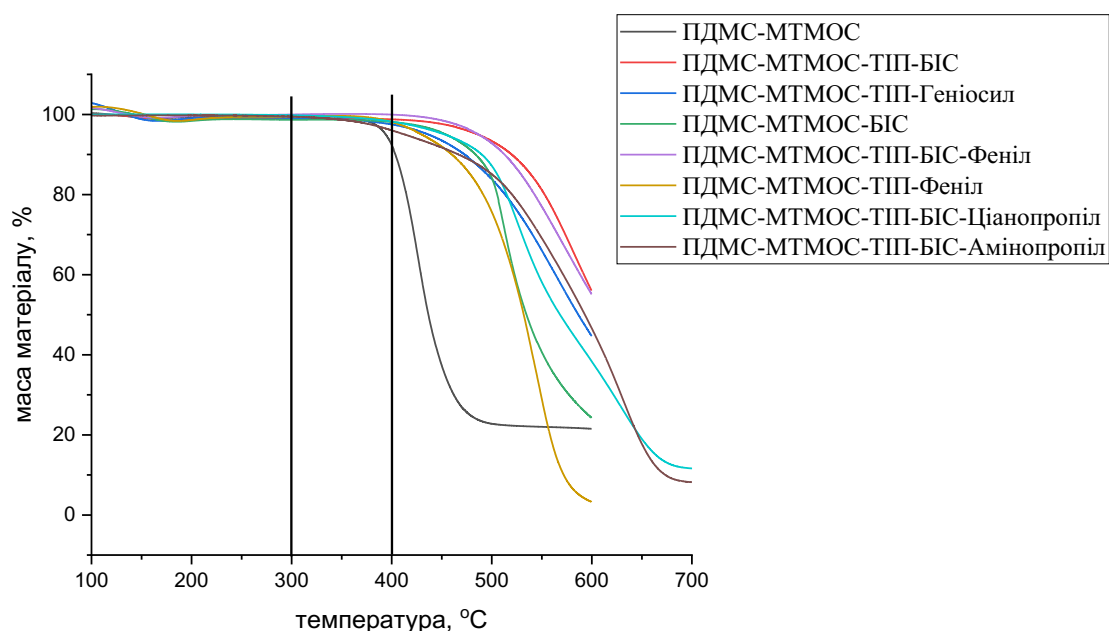


Рис.4.8. Дериватограми покриттів записані в інертній атмосфері аргону при нагріванні зі швидкістю 20°C/хв.

Нагрівання покриттів продовжувалось до 600°C (для покриттів з ціанопропільними та амінопропільними групами до 700°C). В таблиці 4.4. наведено масу покриттів при температурі 100°C (кипіння води), 300°C (очікувана температура інжектора), 400°C, 450°C та 500°C. Усі покриття демонструють певну термічну стабільність до 300°C (невеликі відхилення маси пов'язані з флуктуаціями температури на початку нагріву й можливими втратами сорбованої вологи з повітря). Покриття ПДМС-МТМОС при нагріві до 400°C втратило 8% маси, а при 450 °C вже близько 63% маси, у той час як покриття з титаном в складі покриття переважно демонстрували стійкість до 400-450°C, з втратами біля 5%, можливо зумовленими залишковими леткими компонентами від синтезу (оскільки висушування покриттів при синтезі проходило переважно при 260°C).

Маса покриттів у % при нагріванні

Тип покриття	100°C	300°C	400°C	450°C	500°C
ПДМС-МТМОС	99.8	98.8	91.8	36.8	22.2
ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС	99.9	98.9	98.8	97.6	93.3
ПДМС-МТМОС-ТПП-Геніосіл	100.0	96.6	95.0	91.0	81.3
ПДМС-МТМОС-БІС	100.0	97.3	96.8	94.1	82.9
ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС- Феніл	99.7	98.0	97.9	96.5	90.8
ПДМС-МТМОС-ТПП-Феніл	99.8	97.6	96.1	89.9	73.6

Аналіз можливих причин різниці в термічній стійкості в літературі показує, що термічна стабільність матеріалів на основі ПДМС залежить від міцності зв'язків (зв'язок Si–O може мати енергію дисоціації в діапазоні 100 – 120 ккал/моль, тоді як C–C, C–O, C_{ароматичний}–C мають значно нижчу енергію близько 80 – 100 ккал/моль). Також сегменти ланцюга –Si–O– характеризуються значною гнучкістю, створюючи можливість для проходження реакцій внутрішньомолекулярного перегрупування, й утворення відносно легких олігомерів. У присутності повітря ПДМС руйнується з утворенням чистого кремнезему, чадного і вуглекислого газу, води, слідових кількостей формальдегіду, але в інертній атмосфері при високих температурах продуктами деструкції є саме легкі низькомолекулярні циклічні олігомери [90,91]. Виходячи з цього, й проаналізувавши склад найбільш стійких з синтезованих покриттів, можна припустити що вміст титану підвищує термостійкість за рахунок формування зв'язків Ti–O–Si з вищою енергією зв'язку ніж Si–O–Si і менш схильних до перегрупувань. Більш зшита структура також буде більш термостійкою, оскільки зменшує ймовірність перегрупувань й відщеплення олігомерів. В літературі подібний ефект підвищення термостійкості спостерігався в композитах PDMS/SiO₂/TiO₂, отриманих методом золь-гель без розчинника синтезованих М. Александру та групою, коли часткова заміна SiO₂ на TiO₂ підвищила термостійкість [92]. На основі отриманих результатів можна

припустити, що введення ТПІ та БІС підвищує термостійкість, а додавання фенілтриетоксисилану, навпаки, знижує її, але точне доведення цього припущення потребує додаткових досліджень.

Амінопропільні та ціанопропільні групи (за присутності відповідних прекурсорів до 10% в суміші для синтезу) не знижували термічну стійкість. Отримані дані підтверджують придатність одержаних покриттів для проведення термічної десорбції.

4.4. Інші характеристики покриттів

4.4.1. Сорбційні характеристики на прикладі барвників

Сорбційні властивості одержаних покриттів спершу досліджувались з використанням Родаміну 6Ж, що, очікувано, зовсім не сорбувався у всіх випадках, оскільки є класичним водорозчинним полярним барвником. Після цього сорбція проводилась з використанням метилового жовтого та Судану І як барвників близьких за будовою до дериватів альдегідів які нас цікавлять, і які демонструють придатність до сорбції неполярних та гідрофобних сполук. Після цього сорбцію вивчали на прикладі ДНФГ-деривату бензальдегіду та деяких інших альдегідів, оскільки дериватизація з ДНФГ найбільш поширена для визначення альдегідів рідинною хроматографією, а вилучення сорбованих сполук з покриттів на якірцях в даній роботі відбувалось саме елююванням розчинниками. Також досліджувалась сорбція ПФБГА дериватів альдегідів, для потенційного використання синтезованих покриттів в подальших наукових розробках по синтезу покриттів на волокні для парофазної ТФМЕ, що є можливим враховуючи термічну стійкість одержаних покриттів.

Серед характеристик покриттів для екстракції та мікроекстракції нас цікавить кінетика сорбції (швидкість встановлення сорбційної рівноваги на покриттях), величина сорбційної ємності та вигляд залежності сорбції від концентрації сорбатів (у даному випадку барвників, пізніше дериватів альдегідів). В даному пункті описано загальні характеристики та виявлені

закономірності при сорбції з використанням синтезованих покриттів. Детальний підбір оптимальних умов для проведення сорбції для аналітів, що представляють інтерес, описано в наступних розділах.

Згідно з літератури, а саме підручника Павлишина, засновника ТФМЕ: «при використанні рідких покриттів аналітична речовина сорбується в екстракційну фазу, в якій молекули розчиняються молекулами покриття. Коефіцієнт дифузії в рідкому покритті дозволяє молекулам проникати по всьому об'єму покриття за прийнятний час екстракції, якщо покриття тонке» [83]. При проведенні сорбції на одержаних якірцях, для тих покриттів, що мали достатню в'язкість та швидкість висихання, щоб одержати вдвічі більшу масу покриття на якірцях мішалки, спостерігалось підвищення кількості сорбованої величини приблизно вдвічі (рис.4.9). Тобто при порівняно незмінній площі поверхні, але зміні об'єму сорбенту, відбулась пропорційна зміна величини сорбції. Це дає можливість припустити, що проходить абсорбція в глибину покриття, а не сорбція в пори на поверхні.

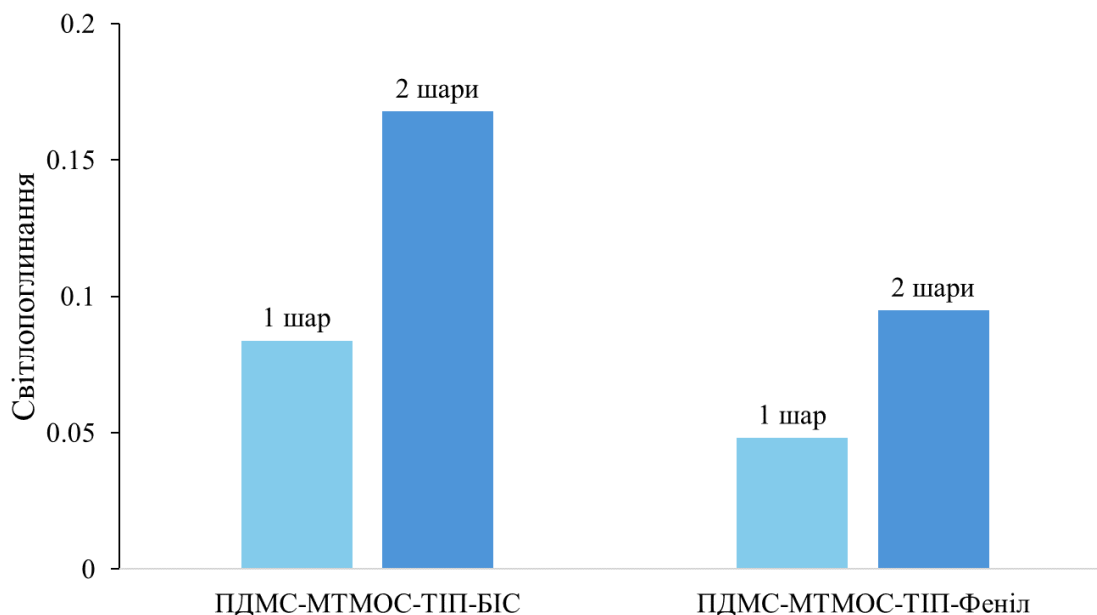


Рис.4.9. Залежність світлопоглинання розчину Судану І елюйованого з покриття ацетонітрилом після сорбції з $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Судану І на якірцях мішалок з вказаними покриттями, нанесеними в один та в два шари.

Тобто покриття веде себе подібно до рідини. Можна зробити припущення, що сорбція проходить внаслідок гідрофобних взаємодій, молекули сорбату проникають в полімерну сітку покриття й при сорбції з розчинів розподіл відбувається подібно до розподілу між двома рідкими фазами, що не змішуються. Частина аналіту (бажано якомога менша) залишається, в розчині, а частина сорбується на покриття, й це співвідношення є сталим, окрім випадків досягнення насичення сорбційної ємності покриття чи уповільнення проходження сорбції внаслідок зменшення дифузії по мірі просування сорбатів в глибину покриття. В літературі також зустрічається поняття гелева сорбція, яка також може бути пов'язана з частковим набряканням полімерів у розчинниках.

На рис.4.10 можна бачити залежність кількості сорбованого Судану I від вихідної концентрації барвника в розчині. Початкова ділянка кривої прямолінійна, подібна до прямої, що відповідає закону Генрі на ізотермах адсорбції.

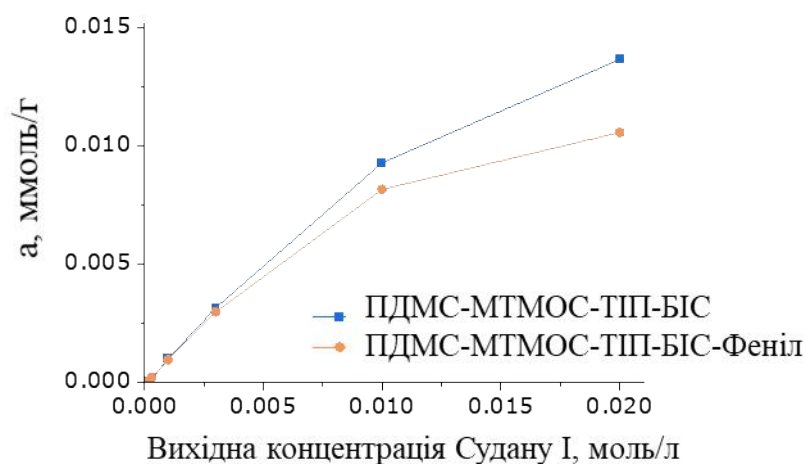


Рис.4.10. Вплив вихідної концентрації Судану I, з якого проводилась сорбція, на кількість сорбованого Судану I (який було елюйовано ацетонітрилом) (в ммоль/г).

Дослідження часу сорбції на прикладі ДНФГ дериватів діальдегідів показало подібні значення необхідної тривалості сорбції, щоб досягнути рівноваги – близько 30 хв (рис.4.11). Це важливо оскільки за проведення сорбції

менший час, на залежностях вихід на насичення може бути зумовлений не обмеженням ємності сорбенту, а затратами часу на рух молекул в розчині. Збільшення часу сорбції призводить до більших вимірних величин сорбційної ємності й розширення діапазону концентрацій, в якому можна проводити сорбцію для використання в пробопідготовці при визначенні аналітів.

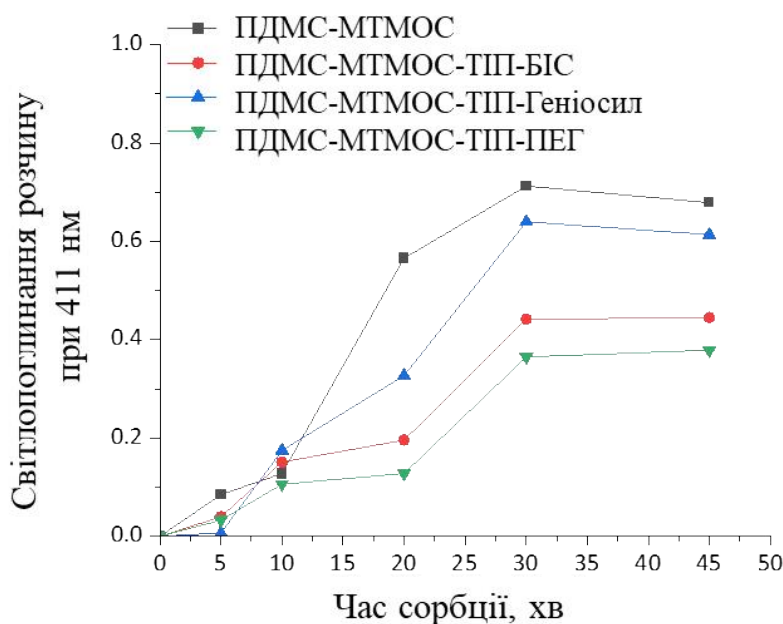


Рис.4.11. Вплив тривалості сорбції ДНФГ-деривату бензальдегіду на величину світлопоглинання розчину елюйованого з якірця з синтезованими покриттями.

Що цікаво, такий час сорбції характерний як для різних покриттів на основі ПДМС, так і для різних дериватів (рис.4.12), ймовірно внаслідок подібності у структурі та механізмі сорбції. При цьому при порівнянні сорбція ДНФГ деривату метилглюксалу проходить краще ніж ДНФГ-деривату малондіальдегіду, що однак може бути зумовлено проходженням реакції дериватизації.

Внаслідок проблем пов'язаних з розчинністю ДНФГ та ДНФГ-дериватів у водних розчинах, необхідно працювати в водно-метанольних розчинах (з яких сорбція імовірно може проходити гірше ніж з водних через елюювання

сорбованих компонентів назад в розчин), тому сорбція ДНФГ-дериватів розглядалась лише на етапі порівняння властивостей покриттів між собою, і не використовувалась для подальшої розробки методики визначення.

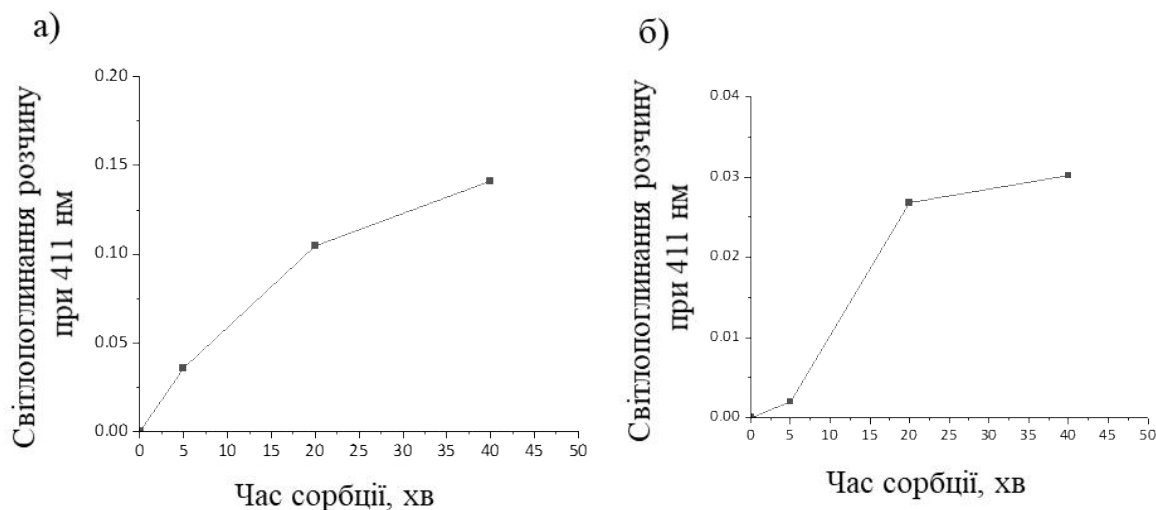


Рис.4.12. Вплив тривалості сорбції ДНФГ-дериватів а) метилглюксалу та б) малонового діальдегіду, на величину світлопоглинання розчину елюйованого з якріця з покриттям покритті ПДМС-МТМОС-ТПІ-Геніосіл. Концентрація альдегідів 50 мкмоль/л.

При дослідженні сорбційної ємності також виникла проблема варіювання одержаних даних щодо сорбційної ємності при повторенні досліджень для покриття ПДМС-МТМОС через деякий час. На рис.4.13 наведено величини сорбційної ємності одержані в однакових умовах з розчинів Судану рівної концентрації на тих же якріцях з покриттями на протязі декількох днів. «Немодифіковане», тобто покриття з ПДМС та МТМОС показало стабільне поступове зниження сорбційної ємності з часом, з фактично втратою половини сорбційної ємності за тиждень використання. «Модифіковані», тобто одержані з добавками прекурсорів для забезпечення їх стійкості (ТПІ, БІС чи Геніосіл), демонстрували незмінну за час проведення досліджень сорбційну ємність (розбіжності в даних вкладаються в випадкову похибку вимірювання, мають випадковий характер відхилень в більшу чи меншу сторону).

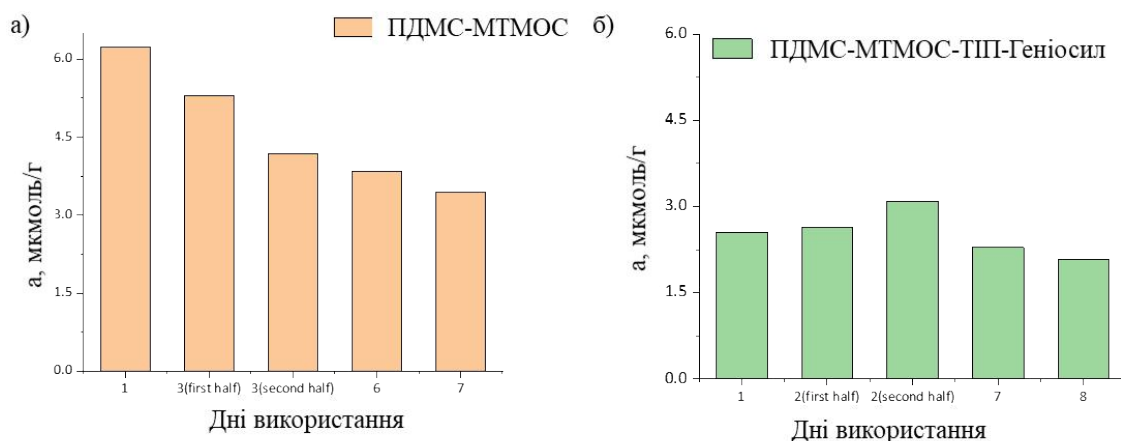


Рис.4.13. Величина сорбційної ємності синтезованих покриттів протягом їх використання для сорбції ДНФГ-дериватів бензальдегіду на покриттях а) ПДМС-МТМОС, б) ПДМС-МТМОС-ТІП-Геніосіл.

4.4.2. Фактори впливу на набухання та руйнування покриттів

Причиною описаного зниження сорбційної ємності покриття ПДМС-МТМОС з часом може бути руйнування покриття на мішалці. Оскільки покриття полімерне, одним з факторів який потрібно врахувати є набухання покриттів у органічних розчинниках.

При використанні сорбційної екстракції на якорі магнітної мішалки необхідним є вибір двох розчинників, одне з яких для проведення сорбції, а інше – для десорбції. Відповідно розчинники можуть досить сильно відрізнитись за своєю природою, спершу будучи гіршим середовищем для аналіту ніж покриття, а потім кращим – для більш ефективної десорбції (елюювання). При термічній десорбції використовується лише розчин зразку, тобто один розчинник, але для цього необхідне спеціальне обладнання (термодесорбер).

Найбільш поширеними розчинниками, сумісність яких з покриттями було перевірено, є ацетонітрил – чудово елює багато сполук і гарно сполучається з рідинною хроматографією, метанол – добре змішується з водою і може підвищувати розчинність деяких з напівполярних чи гідрофобних сполук, гексан

та етилацетат – розчиняють навіть дуже гідрофобні сполуки. Величини набухання покриттів за проміжки часу в 5, 10 та 15 хв. перебування покриття в розчинниках наведено на рис. 4.14. Ступінь набрякання покриття визначали через відношення маси покриття після набрякання до початкової маси покриття на початку експерименту.

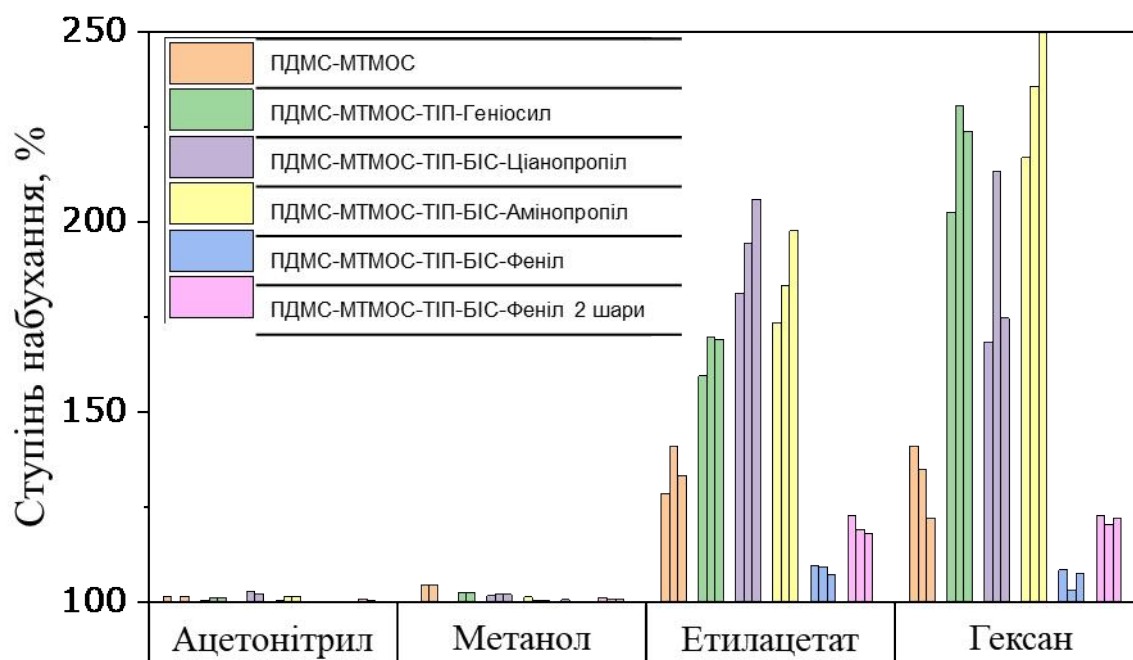


Рис.4.14. Ступінь набухання різних синтезованих покриттів на якірцях мішалки в різних розчинниках протягом 5, 10 та 15 хв (перший другий та третій стовпчик одного кольору підряд відповідно).

Можна побачити практично відсутнє (до 5%) набухання в ацетонітрилі та метанолі. Суттєве набухання спостерігається для покриттів ПДМС-МТМОС, ПДМС-МТМОС-ТІП-Геніюсил, ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Ціанопропіл, ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Амінопропіл в етилацетаті, і ще більше в гексані. На жаль, наведений графік показує недостовірні значення щодо покриття ПДМС-МТМОС, оскільки після дослідження шматки покриття були виявлені на дні віали з гексаном, що означає руйнування покриття і неможливість виміряти відносне набухання. В інших віалах не було виявлено жодних фрагментів, тобто інші покриття були стійкі за ці 15 хв. перебування в розчиннику, що однак все

ще залишає використання гексану вкрай небажаним. Комерційні ПДСМ покриття в інструкції також мають застереження, щодо використання розчинів які містять гексан чи подібні розчинники внаслідок можливого набрякання й легкого стирання покриття з волокна. Цікаво, що покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл нанесені в один і в два шари показали помірне набухання і в етилацетаті і в гексані, можливо через більш міцне поперечне зшивання полімеру й меншу рухливість молекул розчинника у цьому покритті. За потреби використання саме неполярного органічного розчинника (наприклад у зв'язку з обмеженою розчинністю аналітів) кращим вибором цей тип покриття для забезпечення відтворюваних результатів і достатньо довгої тривалості служби покриття.

В літературі існують методики, які використовують набрякання ПДМС покриттів на якірцях мішалок, щоб підвищити ступінь вилучення аналітів, ймовірно внаслідок розширення матеріалу, полегшення дифузії, чи додаткового розчинення аналіту чим розчинником. В деяких випадках це занурення в декілька мл розчинника, в інших додавання до 100 мкл й переважно врівноваження в парах розчинника. Спершу проводять набрякання покриття, а потім сорбцію з водно розчину з додаванням висолювачів [93,94]. Тож сама здатність полімерів до набрякання не є прямим недоліком, доки це набухання не занадто інтенсивним і не призводить до руйнування покриття.

Щодо стійкості та руйнування покриттів варто зауважити, що «немодифіковане», тобто без добавок інших прекурсорів, покриття ПДМС-МТМОС стало єдиним з досліджуваних, яке зазнало помітних втрат маси за період досліджень (рис.4.15). Оскільки покриття з ПДМС-МТМОС у зв'язку з відносно невеликою в'язкістю (порівняною з водою) та тривалим часом висихання, формувало досить невелику масу покриття на мішалці (до 10 мг), не можна було відкинути підозру, що зміна маси порівняна з похибкою зважування. Однак при зважуванні на аналітичних терезах з роздільною здатністю в 0,1 мг та похибкою зважування в 0,5 мг, лише для покриття ПДМС-МТМОС втрати маси

становлять більше 30%, і це значення суттєво перевищує діапазон відхилень маси при зважуванні.

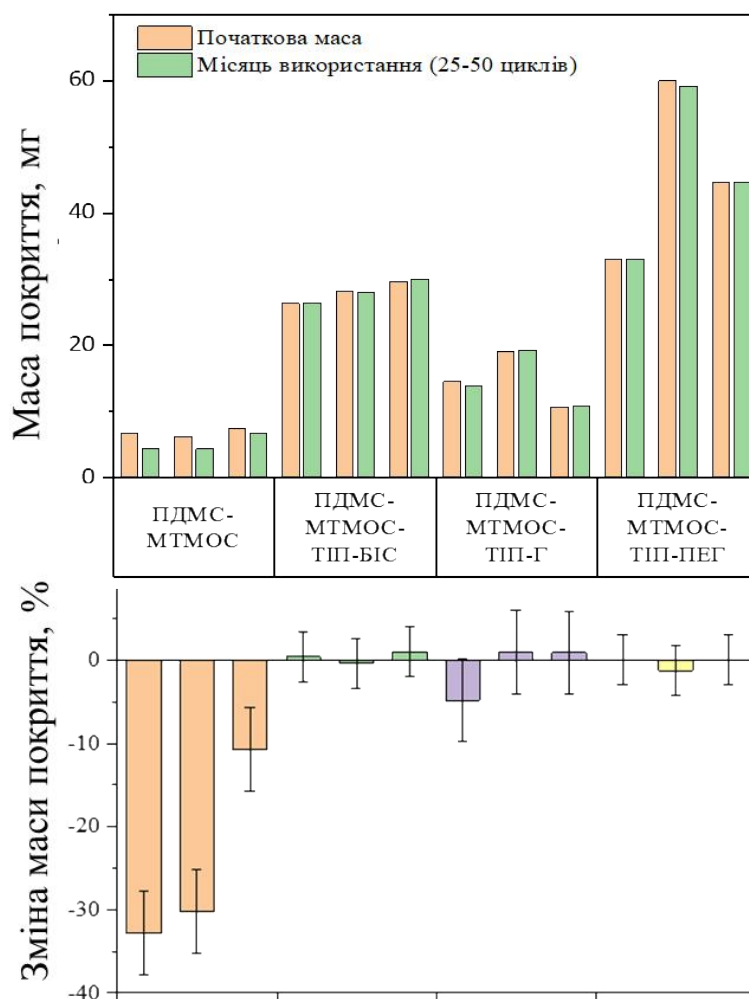


Рис.4.15. Абсолютна маса та відносна зміна маси покриттів на якірцях мішалок (наведено результати для трьох паралельно отриманих покриттів на якірцях, два з яких були використані не менше 25 разів, а третє покриття не менше 5 разів). Покриття: у порядку наведеному на графіку: ПДМС-МТМОС, ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС, ПДМС-МТМОС-ТІП-Геніосіл, ПДМС-МТМОС-ТІП-ПЕГ.

Можна зробити висновок, що компоненти додані для зміцнення структури і підвищення стійкості покриттів (ТІП, БІС, Геніосіл) дійсно позитивно впливають на збереження цілісності та властивостей покриттів при тривалому їх використанні.

4.5. Висновки до розділу 4.

З метою подальшого використання для мікроекстракції, було синтезовано покриття на скельцях та якірцях магнітної мішалки з використанням методу золь-гель синтезу на основі ПДМС. Було підібрано склад суміші для золь-гель синтезу враховуючи відомі з літератури синтези (обрано МТМОС, а не МТЕОС чи ТЕОС, проведено кислотний, а не лужний каталіз, воду було додано у складі кислоти, а не напряду). Показано, що стійкість синтезованих покриттів значно підвищується при додаванні титан ізопропоксиду, біс(триметоксисилілпропіл)-аміну (БІС), N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилану (Геніосіл), які відомі в золь-гель синтезі матеріалів, як гелів та аерогелів, й раніше не використовувались в синтезі покриттів для ТФМЕ. Стійкість підтверджено визначенням набухання покриттів при використанні органічних розчинників різної природи. Майже не набухають покриття в полярних розчинниках – метанолі та ацетонітрилі, менш стійкі покриття в етилацетаті, в гексані відбувається досить швидке руйнування покриття, тому гексан не рекомендується використовувати.

Було обрано форму якірців мішалки що перешкоджатиме механічному стиранню покриттів, й способу їх закріплення для нанесення й висушування покриттів. Нами також було зазначено усі необхідні параметри для синтезу покриттів, щоб одержати покриття без тріщин. Маючи стійку основу покриття (ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС), було також отримано покриття з різними прекурсорами з функціональними групами: ціанопропільною, амінопропільною, фенільною, що мало на меті підвищити селективність сорбції аналітів.

Встановлено за ІЧ-спектроскопією (поглинанням при 924 см^{-1} , що відповідає коливанню зв'язків титан-оксиген-силіцій) включення титан ізопропоксиду до складу сітки покриття ковалентними зв'язками. А за дериватограмами, набуханням в розчинниках й перевіркою збереження маси після використання покриттів для сорбції, доведено, що зшиваючі реагенти, які були додані для утворення міцної основи покриття, є необхідними складовими

при синтезі покриттів, які є термостійкими і не руйнуються при використанні. Покриття ПДМС-МТМОС, синтезоване без додавання прекурсорів для підвищення стійкості за методикою відомою з літератури, яке показало найменшу стійкість в усіх випадках і чітку тенденцію до втрати покриття по мірі її використання, що ще більше підкреслює важливість додавання обраних прекурсорів до інших синтезованих покриттів.

Усе вищезазначене відкриває можливості для використання синтезованих покриттів в аналізі.

РОЗДІЛ 5. ВИКОРИСТАННЯ ПОКРИТТІВ ДЛЯ СОРБЦІЇ ТА ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ ТА АЛЬДЕГІДІВ У МОДЕЛЬНИХ СУМІШАХ ТА РЕАЛЬНИХ ЗРАЗКАХ

5.1. Використання покриттів для пробопідготовки методом сорбції на мішалці для визначення Судану I.

Дані попередніх досліджень синтезованих на якірцях покриттів показали, що вони здатні сорбувати гідрофобні неполярні барвники. Враховуючи важливість цього барвника як аналіту для контролю за продуктами харчування які ми споживаємо, дані по дослідженню в яких умовах покриття проявляють себе найкраще до сорбції молекул подібних за будовою на деривати альдегідів було використано для розробки методики визначення Судану I в продуктах.

5.1.1. Вибір розчинників.

Проведення сорбційної екстракції на якірцях магнітної мішалки виконується за простою схемою, яку наведено на рис.5.1. З неї можна виділити етапи: занурення якірця в пробу і проведення сорбції; вилучення якірця, його промивання, осушування серветкою чи фільтрувальним папером (тобто матеріалом, що поглинає залишки розчинника та не буде залишати сліди чи часточки на мішалці); занурення в чистий розчинник для десорбції й потім вилучення якірця. При цьому нам важливі два розчинники, перший фактично є пробєю й більшою мірою визначається аналітом, другий же для десорбції, тому має гарно елюювати аналіти і бути придатним для подальшого визначення.

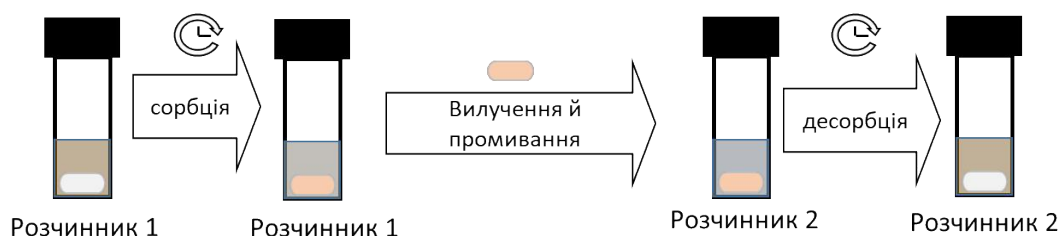


Рис.5.1. Схема проведення сорбційної екстракції на якірці магнітної мішалки з варіантом елюювання розчинником для десорбції.

Оскільки найбільше інтересу для проведення аналізу серед харчових добавок представляють спеції, та деякі інші тверді зразки, спершу потрібно вилучити визначуваний барвник зі зразка розчинником. При цьому, спеції містять багато компонентів, які мають забарвлення, тобто поглинають в тому ж діапазоні, що й Судан I (1-фенілазо-2-нафтол), й пробопідготовка методом сорбційної екстракції на магнітній мішалці слугує скоріше очисткою проби від більш полярних забарвлених сполук, ніж концентруванням. Прямий аналіз сполук з харчових продуктів часто не є можливим, альтернативою запропонованому нами методу була б заміна розчинника й проведення ТФЕ. Натомість, ми проводимо сорбційну екстракцію на магнітній мішалці і обираємо розчинник з тих, що добре розчиняють 1-фенілазо-2-нафтол і зможуть розчинити його в зразках, але з якого при цьому зможе відбуватись вилучення на покриття.

Досліджувались гексан, етилацетат, діоксан та метанол. Залежність світлопоглинання елюйованого розчину після вилучення на покриття з цих розчинників наведена на рис.5.2.

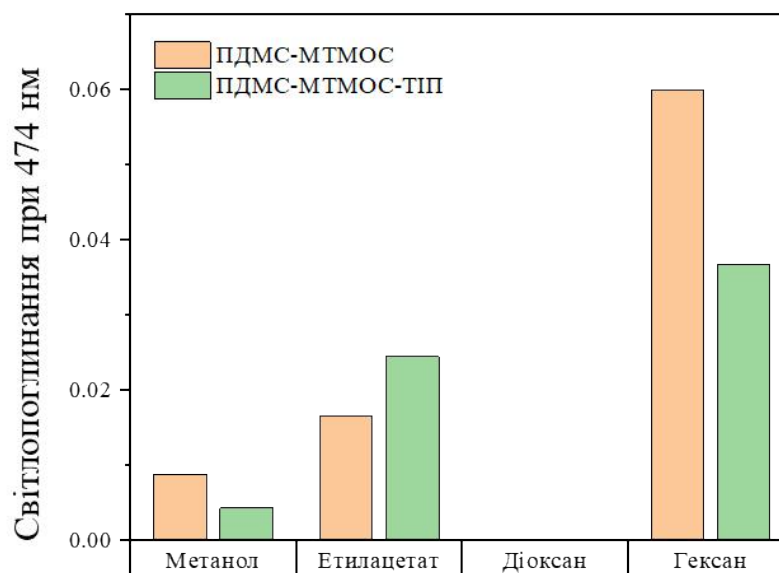


Рис.5.2. Вплив природи розчинника на величину світлопоглинання розчину елюату після сорбції з розчину $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л 1-фенілазо-2-нафтолу в цьому розчиннику на двох типах покриттів.

Найкращим для усіх синтезованих покриттів виявилось вилучення з гексану, що ймовірно пов'язано також з набуханням покриття в гексані, оскільки це має тенденцію підвищувати вилучення сполук. Однак в той же час, вже було показано руйнівний вплив гексану на покриття, і для забезпечення багаторазового використання якірців з покриттям без втрати частини покриття, а отже зі збереженням сорбційної ємності та відтворюваності результатів, було обрано етилацетат. При цьому з діоксану барвник не вилучався зовсім за час проведення сорбції в даному дослідженні (20 хв.).

Також етилацетат є непоганим вибором з точки зору використання менш шкідливих розчинників для збереження довкілля [95,96]. Він характеризується як низькотоксичний для водного світу і біологічно розкладається в природі.

Також у зв'язку з тим, що сорбція проводиться з етилацетату не було спроб вплинути на рН розчину при сорбції. Визначуваний представник азобарвників є дуже слабкою кислотою [61], вплив рН не буде суттєвим.

Десорбцію, що в попередньому експерименті, що в усіх подальших дослідженнях, проводили з використанням ацетонітрилу. Цей розчинник має гарну розчинність для аналіту, не призводить до набухання покриттів, й не потребує заміни при подальшому визначенні як рідинною, так і газовою хроматографією.

5.1.2. Вибір типу покриття

Вибір складу покриття на яке проводилась сорбція є важливим, тож сорбцію було проведено на ряду покриттів, з тих, що менш схильні до набухання в органічних розчинниках. Показано (рис.5.3), що вилучення на покриттях приблизно однакове (окрім ПДМС-МТМОС, який характеризується значно вищим вилученням на початку використання, але нестійким, особливо в неполярних розчинниках). З огляду на це було обрано покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл, яке найменш схильне до набухання і яке забезпечує найкращу відтворюваність результатів (що буде уточнено в пункті 5.1.5.).

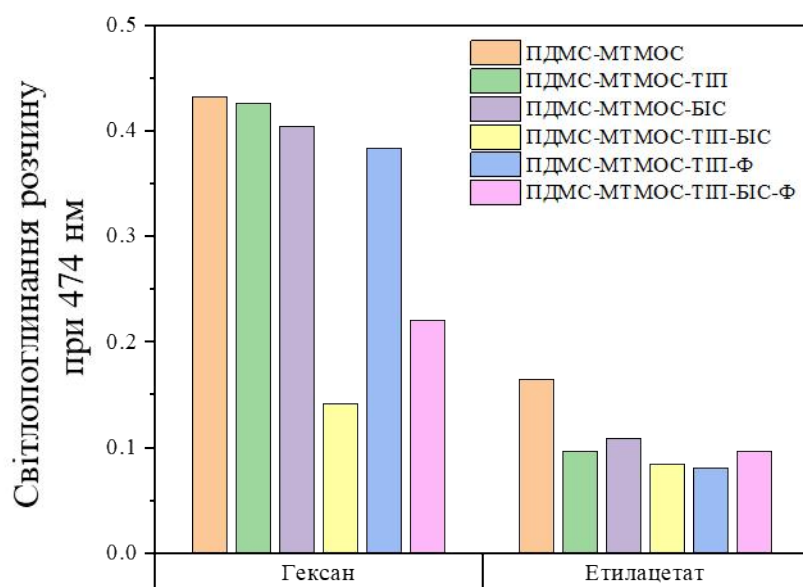


Рис.5.3. Вплив складу покриття на сорбцію 1-фенілазо-2-нафтолу за світлопоглинанням розчину після елюювання. Концентрація 1-фенілазо-2-нафтолу $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Розчинник для сорбції – етилацетат, розчинник для елюювання – ацетонітрил.

5.1.3. Тривалість сорбції.

Тривалість сорбції вважають однією з найважливіших складових сорбції. Вона одночасно впливає на чутливість визначення (кількість вилученого), та відтворюваність результатів. Рекомендовано працювати в рівноважних умовах, однак при абсорбції в глибину покриття, за суттєвої товщини рівновага може встановлюватись досить повільно. Так можна побачити, що для різних типів покриттів вигляд залежності вилученого від тривалості сорбції відрізняється (рис.5.4). Дослідження тривалості сорбції проводили в інтервалі від 1 до 60 хв., й можна побачити, що сорбція на покритті ПДМС-МТМОС-ТП-БІС досягла стану рівноваги за 20 хв. Для покриття ПДМС-МТМОС-ТП-БІС-Феніл ми бачимо вихід на поличку, подібну до рівноважного стану біля 20 хв, й плавне зростання сигналу знову після 30 хв. Ймовірно це пов'язано з повільною, поступовою дифузією сорбованих молекул вглибину покриття й звільнення місця ближче до поверхні для сорбції наступних. Якщо дивитись на відмінності між складом покриттів, то це може бути зумовлено наявністю фенільних груп,

більш гідрофобних і здатних утворювати зв'язки за рахунок взаємодій кілець ароматичних систем (які наявні у визначуваному барвнику), однак місце біля яких може бути важко доступним у полімерній сітці. За таких умов досягнення рівноваги сорбції може займати дуже тривалий час, а проміжок «псевдо» рівноваги при сорбції 20 хв. може слугувати оптимальним часом сорбції. Навіть за відсутності рівноваги, при суворому дотриманні часу сорбції допускається вилучення в нерівноважних умовах, а наявність такого плато, сповільнення сорбції, робить визначення більш робастним до помилок дотримання цього часу (людського фактору), що має призводити до відтворюваних результатів.

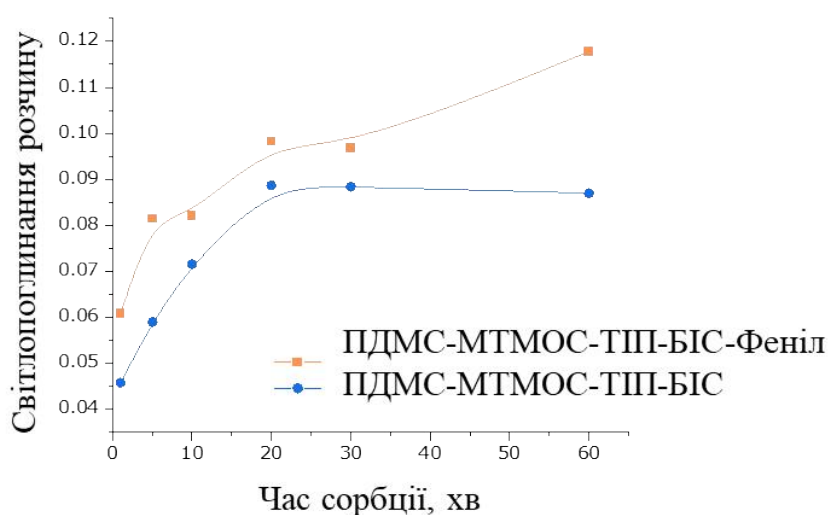


Рис.5.4. Вплив часу сорбції 1-фенілазо-2-нафтолу з $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину в етилацетаті на світлопоглинання розчину елюату.

Тобто в усіх подальших дослідженнях сорбцію проводили 20 хв. на покритті ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл. Десорбцію проводили 20 хв., і після цього на покритті якірця не залишалось видимих слідів барвника, а повторне елюювання етилацетатом і перевірка на спектрофотометрі не показала залишків 1-фенілазо-2-нафтолу, що свідчило про достатню тривалість десорбції.

5.1.4. Об'єми розчинів.

При сорбційній екстракції на якірці магнітної мішалки важливим є об'єм речовини, оскільки кількість вилученого аналіту певною мірою пропорційна

співвідношенню об'єму проби до об'єму сорбційної фази. Було перевірено сорбцію з розчинів об'ємом від 1 до 10 мл з однаковим вмістом 1-фенілазо-2-нафтолу по молях (рис.5.5.а). Тобто при сорбції з розчинів з різною концентрацією при повному вилученні очікуваним було б отримати однакові величини аналітичного відгуку – світлопоглинання розчинів елюату з десорбованим барвником. Однак ми маємо часткове вилучення з встановленням рівноваги між сорбатом у фазі покриття та в розчині, і отримуємо вилучення пропорційне концентрації – чим більший об'єм розчину і нижча концентрація, тим нижче вилучення. Тому варто уникати розведення зразка, якщо це можливо. Щоб забезпечити достатній об'єм розчинника для розчинення барвника в пробах спецій, але залишити чутливість визначення задовільною, сорбцію в подальшому проводили з 4 мл розчину.

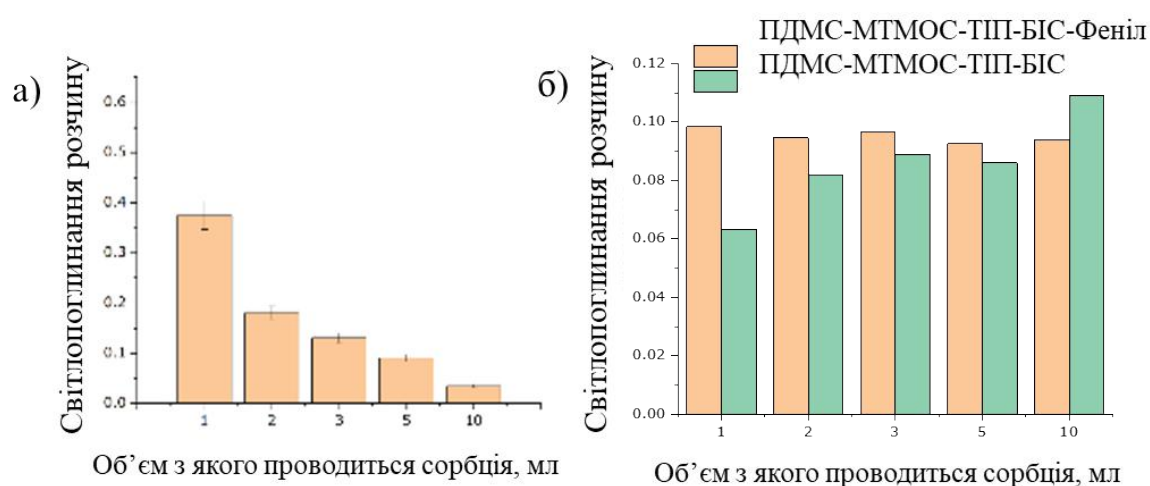


Рис.5.5. Вплив об'єму розчину з якого проводиться сорбція 1-фенілазо-2-нафтолу на величину аналітичного відгуку (світлопоглинання розчину елюату при 474 нм). за випадків а) сорбції з розчинів з однаковою кількістю речовини $4 \cdot 10^{-6}$ моль, б) сорбції з розчинів з однаковою концентрацією. Тривалість проведення сорбції 20 хв, десорбція ацетонітрилом 20 хв.

При визначенні аналіту з розчинів однакової концентрації (рис.5.5.б) можна зрозуміти, що в більшому об'ємі розчину наявний вищий загальний вміст барвника, що має підвищувати кількість сорбованого, і ми спостерігаємо зростання вилучення для покриття ПДМС-МТМОС-ТП-БІС. Якщо величина

сорбованого аналіту незмінна, це може свідчити про те, що меншого об'єму вже було достатньо для досягнення сорбційної ємності (чи кінетичного обмеження сорбції, коли для більшого вилучення треба провести сорбцію більш тривалий проміжок часу), що схоже і спостерігалось для покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл. або. Вибір об'єму в цьому випадку відіграє значення, якщо брати на аналіз вже наявний розчин з певною концентрацією Судану, і позитивним буде вибір більшого об'єму проби для визначення аналіту.

5.1.5. Кількісні характеристики методики

Кількісні характеристики методики було одержано за визначенням спектрофотометрично за поглинанням розчинів при 474 нм та за методом рідинної хроматографії (таблиця 5.1.). Спектрофотометричне визначення при аналізі реальних зразків може давати недостатню вибірковість, яка додатково до пробопідготовки також забезпечується розділенням на хроматографічній колонці. Однак, дані спектрофотометричного визначення придатні для використання в окремих випадках, а також несуть додаткову інформацію про відтворюваність пробопідготовки без факторів розкиду даних пов'язаних з проведенням хроматографічного визначення.

Таблиця.5.1.

Кількісні характеристики для визначення 1-фенілазо-2-нафтолу (барвника Судану I) після сорбційної екстракції на якорі магнітної мішалки.

Метод	Рівняння градувального графіка	R ²	Діапазон лінійності, мг/л	МВ, мг/л	МКВ, мг/л
спектрофотометрія	$A = (-0,007 \pm 0,008) + (4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot C$	0,9998	12-750	12	37
ВЕРХ-діодно-матричний детектор	$S = (4 \pm 2) + (0,85 \pm 0,04)C$	0,9997	1,6-80	1,6	5,2

Приклад хроматограми стандартного розчину наведено на рис.5.6. Час виходу становив 6,5 хв.

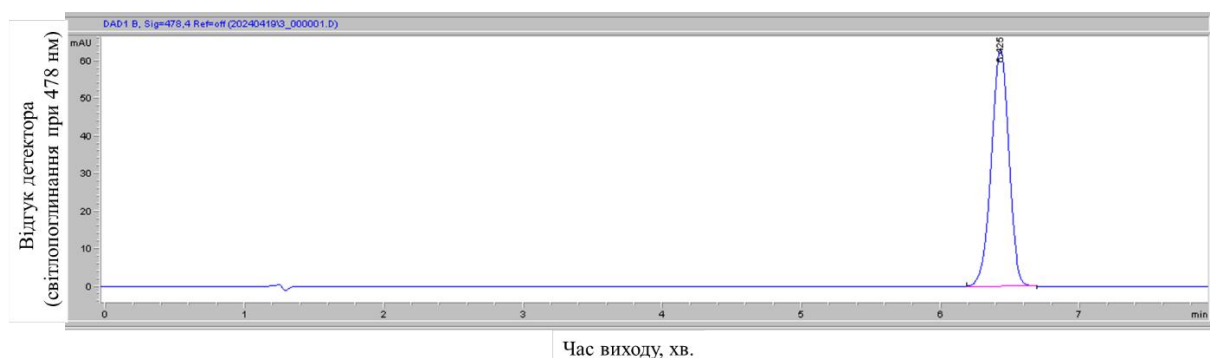


Рис.5.6. Приклад хроматограми стандартного розчину Судану I. Час виходу хроматографічного піка з детектуванням поглинання при 478 нм.

З припущення, що різні покриття можуть відрізнятись за відтворюваністю результатів, з використанням покриттів ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл та ПДМС МТМОС-ТПП-БІС в оптимізованих обраних умовах було визначено концентрацію одного і того ж розчину Судану I. Було створено концентрацію $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Результати визначення наведені в таблиці 5.2, для обох покриттів результат досить точний, довірчий інтервал накриває задане при приготуванні розчину значення, а відносне стандартне відхилення не перевищує 2,5%.

Таблиця.5.2.

Результат спектрофотометричного визначення 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану I) в модельному розчині при використанні сорбційної екстракції на якорі мішалки з двома різними покриттями ($p=95\%$, $n=3$).

Покриття	Введено С, ммоль/л	Знайдено, С, ммоль/л	Відносний ступінь повернення, %	RSD, %
ПДМС-МТМОС- ТПП-БІС-Феніл	1.00	1.01 ± 0.07	101	2.1
ПДМС-МТМОС- ТПП-БІС	1.00	0.98 ± 0.06	98	2.5

5.1.6. Аналіз реальних зразків спецій

При проведенні аналізу реальних зразків, як описано в розділі 2, спершу одержали екстракт зі спецій а етилацетаті, загальним об'ємом близько 6 мл. Після чого 4 мл цього екстракту використали для визначення 1-фенілазо-2-нафтолу з використання сорбційної екстракції на якорі мішалки на покритті ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл і подальшої рідинної хроматографії з діодно-матричним детектором.

Було проаналізовано два зразки червоного перцю (інша назва – перець чилі), а також один зразок паприки придбані в супермаркеті м. Київ. В усіх проаналізованих зразках 1-фенілазо-2-нафтол не було детектовано, тобто він відсутній чи наявний в кількості менше 1,5 мг/л (в екстракті, що означає вміст менше 20 мкг/г в перерахунку на сухий зразок спецій). Приклад хроматограми зразку червоного перцю наведено на рис.5.7 (перша та друга хроматограми), піки біля часу виходу 6,5 хв. відсутні.

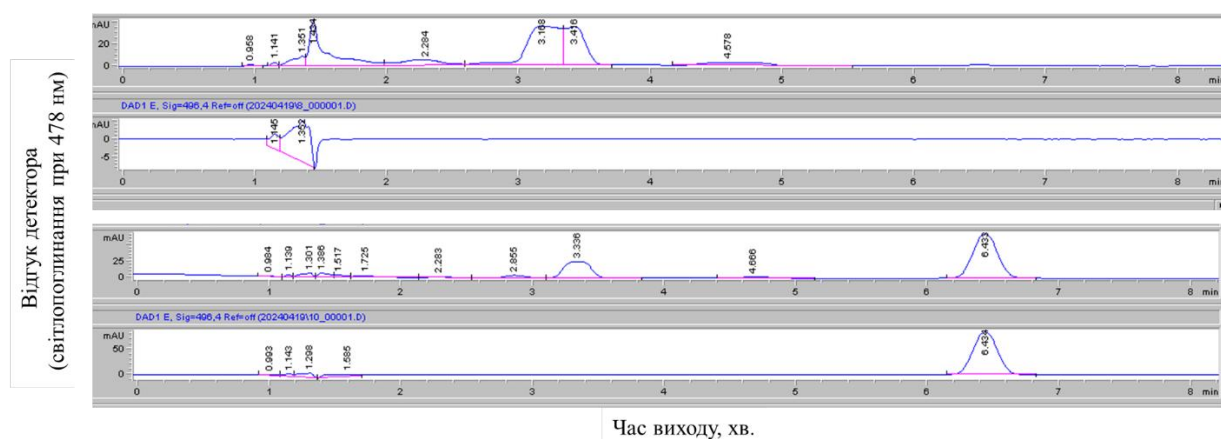


Рис.5.7. Хроматограми реальних двох зразків спецій згори вниз: без добавок, та з добавками 1-фенілазо-2-нафтолу.

Для перевірки правильності методики та відсутності матричних ефектів проби, було виконано перевірку на зразку червоного перцю методом «введено-знайдено». Результати наведено в таблиці 5.3., розкид даних не перевищує 10%, з кращими значеннями повернення і збіжності для добавки, концентрація якої ближче до середини лінійного діапазону калібрувального графіку.

Результати перевірки правильності розробленої методики за визначенням 1-фенілазо-2-нафтолу в зразку червоного перцю за методом «введено-знайдено» ($p=95\%$, $n=3$).

Екстракт в етилацетаті		Сухий зразок			
введено С, мг/л	знайдено, С, мг/л	введено С, мкг/г	знайдено С, мкг/г	Відносний ступінь повернення, %	RSD, %
0	-	0	-	-	-
10.0	8.9 ±1.3	125	111 ±16	89.0	5.7
25.0	25.2 ±3.1	313	315 ±39	100.8	5.3

Методика демонструє достатню відтворюваність (збіжність) та правильність визначення. Збіжність результатів при аналізі реальних зразків з використанням хроматографії показала більший розкид даних, ніж спектрофотометричний аналіз робочих розчинів 1-фенілазо-2-нафтолу, що може бути як впливом визначення менших концентрацій, наявністю більше випадкових факторів впливу при використанні хроматографії, так і впливом матриці реального зразка.

5.2. Використання покриттів для пробопідготовки методом сорбції на мішалці для визначення ПФБГА-дериватів альдегідів з подальшою газовою хроматографією.

Синтезовані покриття були використані для розробки методики визначення альдегідів у вигляді ПФБГА дериватів, що дозволяє як визначати їх вміст проводячи пробопідготовку методом сорбційної екстракції на якірці мішалки, так і оцінити придатність покриттів для їх майбутнього використання як покриттів у волоконній ТФМЕ.

5.2.1. Вибір розчинників, впливу рН та умови дериватизації

Дериватизація альдегідів з ПФБГА має свої переваги, і була оптимізована за кроками описаними у розділі 2, а причини і результати вибору умов дериватизації обґрунтовані в розділі 3. Було проведено дериватизацію за надлишку ПФБГА при рН 4 у водному розчині.

Проведення сорбції з чисто водного розчину є найбільш практичним підходом, оскільки і реальні проби в своїй основі це водні розчини, і відсутні проблеми з розчинністю ПФБГА, і вилучення напівполярних сполук з великими гідрофобними фрагментами у молекулі з полярного розчинника (води) на досить гідрофобне покриття відповідає підходу «подібне розчиняється в подібному». Водні розчини не викликають набухання покриттів.

Десорбція проводилась в 0,5 мл ацетонітрилу. Варто відмітити, що вибір об'єму фактично є результатом вибору мінімального об'єму розчинника здатного повністю покрити якірець мішалки при її нормальному (горизонтальному) розміщенні у віалі при десорбції, що дозволяє їй обертатись при швидкості 1000 об./хв.

В розчин після проведення елюювання було додано добавку внутрішнього стандарту декафлуоробіфенілу в ацетонітрилі, для можливості проведення розрахунків по відносній площі піку (площа піку деривату до площі піку внутрішнього стандарту).

5.2.2. Вибір складу покриття для проведення сорбції

Для вибору найкращого покриття було досліджено сорбцію як на покриттях, які містять лише добавки компоненти, що забезпечують стійкість (ТПП, БІС, Геніосіл), так і на покриттях, що також містять фенільні (ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл), амінопропільні (ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл) чи ціанопропільні групи (ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Ціанопропіл). Дані по відносній площі піків ПФБГА дериватів рядів різних альдегідів наведено на рис.5.8.

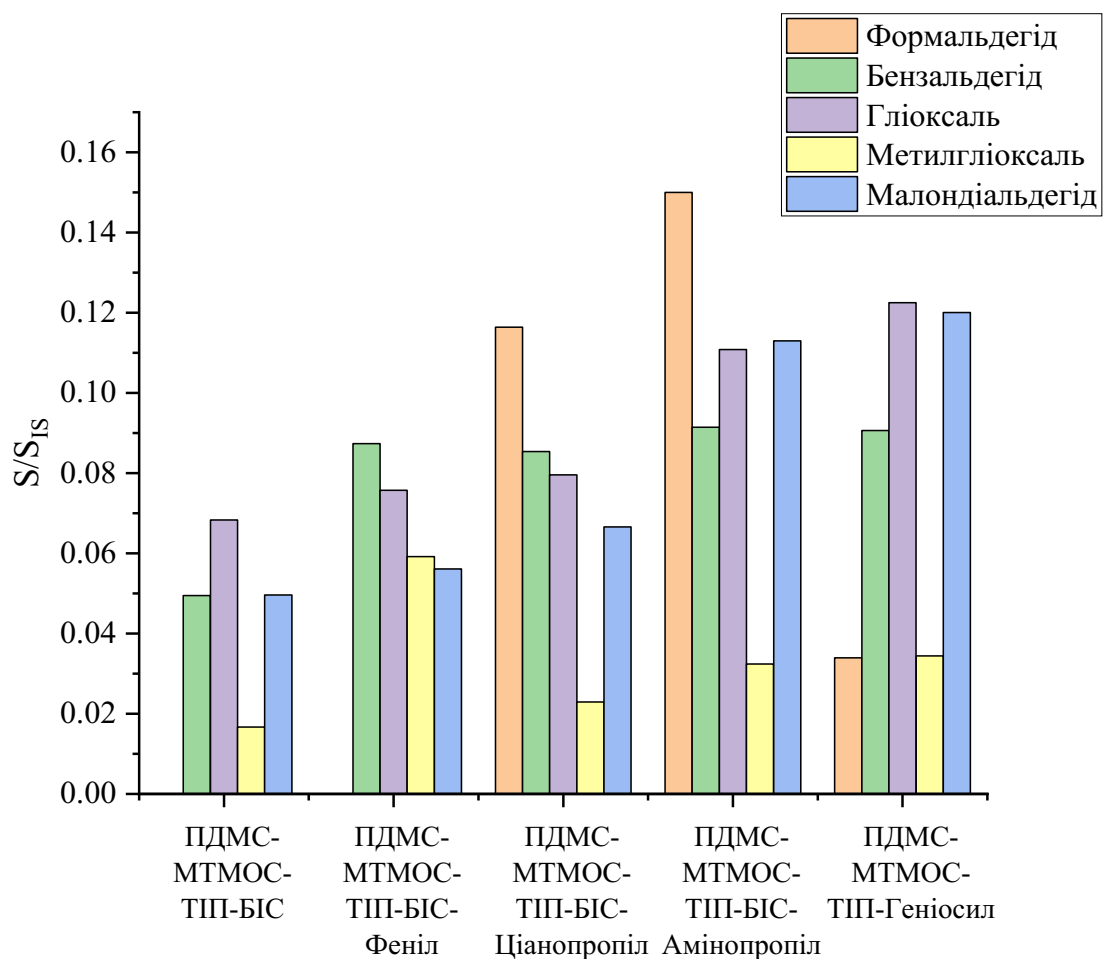


Рис.5.8. Вплив вибору покриття, що використовується для сорбції, на відносну величину хроматографічного піку вилучених ПФБГА дериватів альдегідів.

Можна відмітити, повну відсутність вилучення оксимів формальдегіду (що є найменш гідрофобним з досліджуваних) та порівняно низьке вилучення дериватів інших альдегідів на покриттях ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС, ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС-Феніл, які при цьому є найбільш гідрофобними з досліджуваних. ПФБГА-дериват бензальдегіду порівняно однаковою мірою сорбувався на усі покриття крім ПДМС-МТМОС-ТІП-БІС.

Найбільше загальне вилучення дериватів альдегідів спостерігається на покритті ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл. Це покриття і було обрано для подальшого використання при сорбції ПФБГА-дериватів альдегідів.

Коротке узагальнення вищенаведеного можна побачити у таблиці 5.4. Спроби пов'язати вибір покриття з Log P хоч і мають певний загальний принцип – при менших показниках Log P краще використовувати покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл, при більших – ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Геніосіл чи ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл, все ж даний показник можна використовувати лише для наближеної оцінки спорідненості, а точний вибір потребує перевірки сорбції експериментально.

Таблиця.5.4.

Порівняння сорбції ПФБГА дериватів на синтезовані покриття різного складу.

Альдегід	Log P деривату (розр1.) (розр.2.)		Покриття з максимальною сорбцією для вказаного альдегіду
Формальдегід	2,6	3,8	ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл
Малондіальдегід	3,6	-	ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Геніосіл або ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл
Бензальдегід	4,5	4,0	ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл або ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл
Гліоксаль	5,3	4,8	ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Геніосіл
Метилгліоксаль	5,2	4,8	ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл

Примітка: значення розрахункові 1 отримано програмним забезпеченням ChemSketch, значення розрахункові 2 за бібліотекою PubChemю.

5.2.3. Тривалість сорбції та десорбції

При проведенні сорбції на обраному покритті ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл, було отримано криві залежності аналітичного відгуку вираженого як відносна площа піку від часу сорбції (рис.5.9.). При цьому видно, що

рівноважні умови досягаються для дериватів гліоксалу, метилгліоксалу та малонового діальдегіду приблизно за 20 хв., однак для бензальдегіду та формальдегіду вилучення продовжується. З огляду на характер кривих було обрано час сорбції 40 хв., тобто для формальдегіду та бензальдегіду дана сорбція проходила в нерівноважних але кінетично контрольованих умовах (чітке витримування часу)

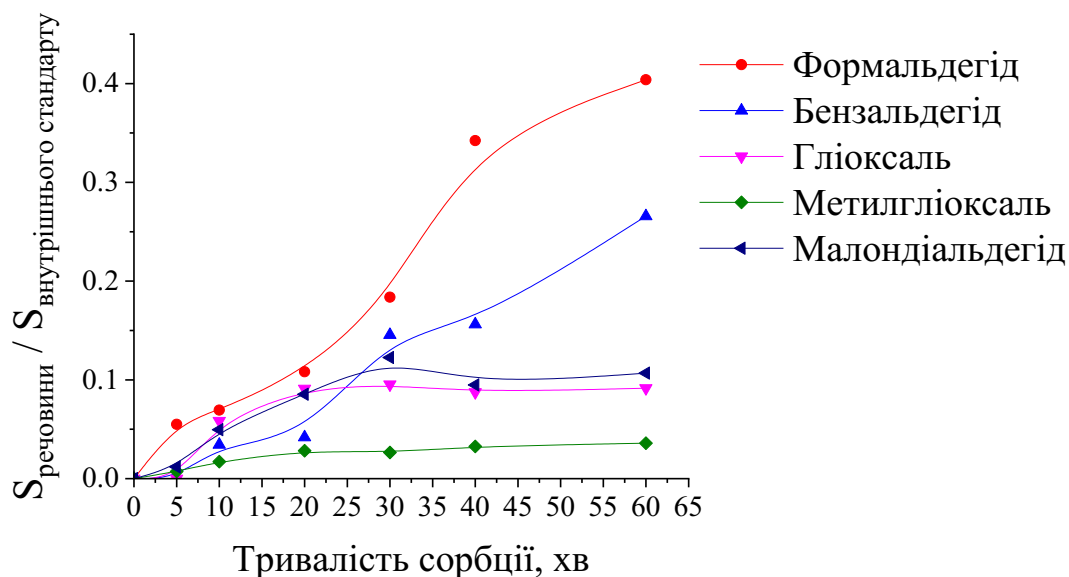


Рис.5.9. Вплив тривалості проведення сорбції на якірці мішалки з покриттям ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл. Концентрація альдегідів становила 75 мкмоль/л, сорбція з 5 мл водного розчину після дериватизації з ПФБГА. Десорбція 20 хв в 0,5 мл ацетонітрилу, добавка внутрішнього стандарту декафлуоробіфенілу становила 10 мкл.

Враховуючи досить тривалий час сорбції і ймовірну повільну дифузію молекул в полімерній сітці покриття, було важливо перевірити тривалість десорбції. Після перевірки елюювання протягом 10, 20 та 30 хв., як можна побачити на рис.5.10. достатнім є десорбція 20 хв. Повторне елюювання (одразу після попереднього) не показало жодних залишків сорбованих речовин на покритті.

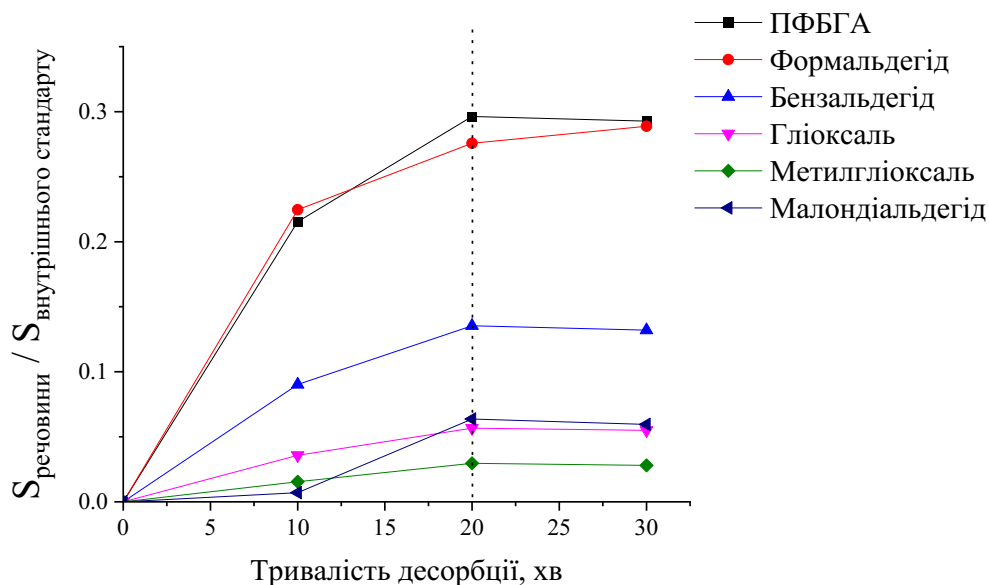


Рис.5.10. Вплив тривалості проведення десорбції після сорбційної екстракції на якірці мішалки з покриттям ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл. Концентрація альдегідів становила 75 мкмоль/л, сорбція з 5 мл водного розчину після дериватизації з ПФБГА. Сорбція 40 хв. Десорбція в 0,5 мл ацетонітрилу, добавка внутрішнього стандарту декафлуоробіфенілу становила 10 мкл.

5.2.4. Кількісні характеристики та аналіз зразків.

Було розраховано кількісні характеристики визначення окремих дериватів формальдегіду та діальдегідів після їх дериватизації та сорбційної екстракції на якірцях магнітної мішалки з подальшим газохроматографічним визначенням. Обрано формальдегід та діальдегіди як сполуки, визначення яких важливе в біологічних рідинах, в цьому дослідженні в сечі.

Було побудовано градувальні залежності, приклади яких наведено на рис.5.11 для формальдегіду та гліоксалу. Одержані графіки демонструють лінійну залежність сигналу від концентрації альдегідів та задовільні значення коефіцієнтів кореляції R^2 .

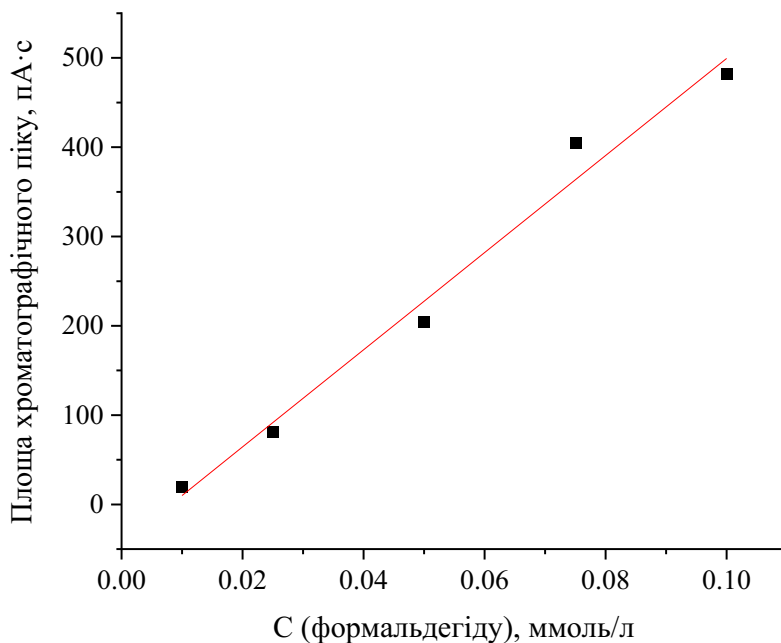


Рис. 5.11. Калібрувальний графік для визначення формальдегіду за площею хроматографічного піку за розробленою методикою.

Кількісні характеристики межі виявлення, межі кількісного визначення, а також відтворюваність результатів наведено в таблиці 5.5. За аналізом трьох паралельних показано, що розбіжність між результатами не перевищує 10%.

Таблиця 5.5.

Кількісні характеристики розробленої методики визначення окремих дериватів формальдегіду та діальдегідів після їх дериватизації з ПФБГА та сорбційної екстракції на якірцях магнітної мішалки з подальшим газохроматографічним визначенням (p=95%, n=4)

Альдегід	Рівняння градуувального графіка	R ²	Діапазон лінійності, мкмоль/л	МВ, мкмоль/л	МКВ, мкмоль/л	RSD, %
формальдегід	$S = (14 \pm 77) + (4936 \pm 445) \cdot C$	0,992	39-400	11	39	7,6
гліоксаль	$S = (-10 \pm 14) + (414 \pm 56) \cdot C$	0,997	21-100	6	21	7,2

Приклад хроматограми реального зразку сечі з добавкою формальдегіду наведено на рис.5.12. Форма піків при аналізі реальних зразків дещо асиметрична, але за проведення пробопідготовки розробленим методом відсутні заважаючі піки, речовини розділились і піки не перекриваються. Повторна екстракція гексаном з розчину з якого проводилась сорбція показала, що на покриття було вилучено більше 40% початкового вмісту деривату формальдегіду. Перевірка правильності методики методом «введено знайдено» показала:

- Вміст добавки становив 0,40 ммоль/л,
- виявлено вміст $0,38 \pm 0,07$ ммоль/л (RSD) 9,1 % ($n=3$, $p=0,95$),
- відносний ступінь повернення 95%.

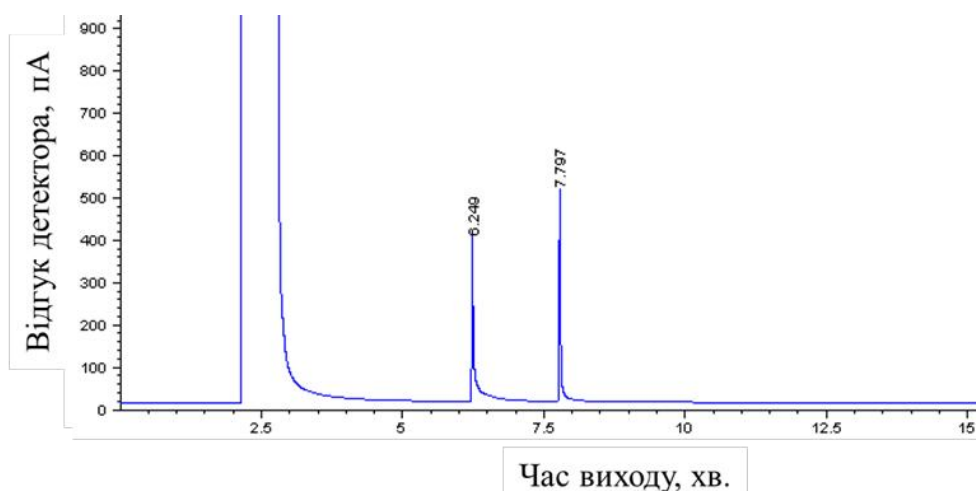


Рис.5.12. Хроматограма реального зразку сечі з добавкою формальдегіду до концентрації 0,4 ммоль/л. Піки в порядку виходу: ацетонітрил, ПФБГА-дериват формальдегіду, декафлуоробіфеніл.

Вилучення на покриття було розраховано з врахуванням того, що при екстракції гексаном відбувається 100% вилучення, за порівнянням відгуку (площі піку) при екстракції гексаном і при сорбційній екстракції на якірці мішалки, з перерахунком для врахування різниці об'єму гексану і ацетонітрилу. Результати наведено в таблиці 5.6. Досягається вилучення близько 40%, при цьому вилучення проводиться з 5 мл проби до 0,5 мл елюату, і введення 1 мкл цього елюату в інжектор хроматографа.

Таблиця 5.6.

Ступені вилучення (R), коефіцієнти концентрування (K) та теоретичне припущення щодо коефіцієнтів концентрування за термічної десорбції ПФБГА-дериватів альдегідів на покритті ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл.

Сполука	R, %	K	Припущення щодо максимально можливого K при термічній десорбції
формальдегід	41,1	4	2000
бензальдегід	28,8	3	1400
гліоксаль	40,3	4	2000
метилгліоксаль	12	1	600
малондіальдегід	39,2	4	2000

У варіанті з термічною десорбцією, коефіцієнти концентрування були б у сотні разів вищі (уся кількість, яка розчинена в 500 мкл, була б введена і подана на колонку, а не лише 1/500 від загальної кількості). В таблиці 5.6 наведено припущення про можливі коефіцієнти концентрування при термічній десорбції (реальні значення можуть бути меншими, але не перевищують вказані значення), і ці значення співрозмірні з концентруванням і проведенням термічної десорбції на комерційних волокнах. Але навіть з елююванням ацетонітрилом, маємо концентрування в 4 рази, що за ефективністю перевищує рідинну екстракцією, яка використовувалась (з 5 мл водного розчину до 2 мл гексану, концентрування у 2,5 разів).

У таблиці 5.7. наведено дані для порівняння розробленої методики з відомими в літературі методиками визначення альдегідів з проб зі складними матрицями.

Порівняння розробленої методики з використанням синтезованого покриття з літературними методиками.

Альдегіди / зразок	Метод	Діапазон лінійності ГГ	Тривалість та обсяги розчинників	Посилання
формальдегід глюксаль малондіальдегід	ПФБГА 20 хв рН 4,0 Сорбція на покриттях магнітних мішалок 30 хв	ГХ/ПД мг/л - 3 мг/л 0,6 мг/л - 7 мг/л 5 мг/л – 19 мг/л	1 год 40 хв 0,5 мл	Розроблений метод
Аліфатичні С1-С3 / Вода	ПФФГ – 6 год Сорбція на магнітній мішалці з полістирол/ДВБ покриттям 4 год, упарювання екстракту	ВЕРХ/ДМД 1 - 80 мкг/л	1 год 2 мл + ВЕРХ	[97]
Формальдегід / Косметичні продукти	ДНФГ Газова дифузія + МЕ (екстракція N ₂)	Швидкісна ВЕРХ/УФ 0,4-4 мг/л	1 год 12 хв 75 мл АСН + ВЕРХ	[98]
Формальдегід / Внутрішні матеріали автомобіля (екстракт)	ДНФГ 65°C 2 год	ВЕРХ/ДМД 0,1 - 5 мг/л	2 год 20 хв 5 мл ТГФ + ВЕРХ (АСН та ТГФ)	
Аліфатичні С1-С5, бензальдегід 2-фуральдегід / Алкогольні напої	4-гідразіно-бензойна кислота 60хв Газова дифузія + МЕ (екстракція N ₂) 20 хв 50 °С	Капілярний – електро-форез/ДМД Формальдегід 1,21 мг/л – 15 мг/л ВЕРХ/УФ 0,5 мг/л – 10 мг/л	1 год 40 хв 0,5 мл метанол +ВЕРХ	[100]

5.3. Висновки до розділу 5.

Використання синтезованих покриттів показало їх широку можливість використання. Після підбору умов сорбції 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану I) на

покриттях на якірцях мішалки, було розроблено методику визначення цього барвника у спеціях. Для цього найкраще підійшло покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл. Сорбція проводилась з екстракту спецій в етилацетаті. Метод показав достатню відтворюваність, а саме RSD не перевищувало 2,5% при аналізі стандартних розчинів та становило близько 5% при аналізі реальних зразків. Межа виявлення для 1-фенілазо-2-нафтолу за розробленою методикою становила 19 мкг/г, а межа кількісного визначення – 65 мкг/г. Перевірка методом «введено-знайдено» показала, що метод може бути використаний для визначення 1-фенілазо-2-нафтолу в зразках червоного перцю та інших спецій.

Показано можливість сорбції ПФБГА-дериватів альдегідів на покриттях. Розроблено нову методику визначення формальдегіду та діальдегідів для водних розчинів та біологічних рідин, яка включає дериватизацію з ПФБГА, пробопідготовку сорбційною екстракцією на якірці мішалки з покриттям ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл та газову хроматографію з полуменево-іонізаційним детектуванням. Розроблена методика визначення альдегідів є перспективною для сорбційного вилучення альдегідів у формі ПФБГА дериватів, за простотою, низькою собівартістю, відповідністю вимогам «зеленої хімії». Межі виявлення за розробленою методикою становили біля 6-11 мкмоль/л, а межа кількісного визначення – 21-39 мкмоль/л, результати достатньо відтворювані (RSD не перевищувало 9%).

Оцінено можливість використання значення $\log P$, що характеризує гідрофобність речовин, для вибору найкращого для певного аналіту покриття з-поміж синтезованих. Встановлено загальний принцип – при менших показниках $\log P$ речовини краще сорбуються на ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл, при більших – на ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Геніосіл чи ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл, що можна використовувати для дуже наближеної оцінки спорідненості й звуження кола вибору покриттів.

ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано ряд покриттів на основі полідиметилсилоксану і метилтриметоксисилану з додаванням біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну та N-(2-аміноетил)-3-амінопропіл-триетоксисилану на якірцях магнітних мішалок, які застосовані для твердофазної мікроекстракції. Показано, що дані прекурсори зменшують час застигання покриттів, що дозволило отримати покриття в декілька шарів з більшою сорбційною ємністю. Доведено, що додавання титан ізопропоксиду та біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну дозволяє отримати більш рівномірне покриття, підвищує стійкість отриманих покриттів щодо органічних розчинників, що збільшує тривалість використання покриття та відтворюваність результатів аналізу.

2. Вперше синтезовано і досліджено органокремнеземні покриття, модифіковані одночасно титан ізопропоксидом, біс-(триметоксисилілпропіл)-аміном та N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисиланом або амінопропільними або ціанопропільними або фенільними групами. Показано, що покриття з титан ізо-пропоксидом, біс-(триметоксисилілпропіл)-аміном та амінопропільними групами є селективними щодо вилучення ПФБГА дериватів альдегідів порівняно з немодифікованим ПДМС покриттям, що підтверджено на прикладі ПФБГА деривату формальдегіду, який сорбується на модифікованих покриттях і не сорбується на немодифікованому органокремнеземному покритті.

3. Встановлено, що склад і кількості доданих компонентів, час обробки ультразвуком, температура та час висушування і прожарювання суттєво впливають на структурні характеристики нових полімерних покриттів. За допомогою ІЧ-спектроскопії показано відповідність складу покриття складу суміші золю. Показано, що вибір оптимальних умов синтезу дозволяє одержати покриття товщиною 10 – 300 мкм, з високою термостійкістю – до 350 – 450 °С, що є важливим при використанні термодесорбції в ТФМЕ.

4. Нові органокремнеземні покриття на магнітних мішалках є механічно і термостійкими, хімічно стійкими в широкому інтервалі рН 3 – 10, мають тривалий термін використання – кількість використання - мінімум 30 разів.

5. Показано, що нові органокремнеземні покриття на якірцях магнітних мішалок вилучають з водних і органічних розчинів досліджувані альдегіди у формі ПФБГА дериватів з величинами $\log P$ в інтервалі 3,3 – 5,4. Показано, що ступені вилучення ПФБГА-дериватів формальдегіду, бензальдегіду, малонового діальдегіду, гліоксалу становлять від 29 до 41 % на нових синтезованих покриттях, що вдвічі та більше перевищує вилучення на комерційному ПДМС/ДВБ покритті, яке становило від 6 до 24%.

6. Показано можливість використання значення $\log P$, що характеризує гідрофобність речовин, для вибору найкращого покриття з-поміж синтезованих для сорбції та відповідно для використання у пробопідготовці для певного аналізу.

7. Доведено, що синтезовані покриття можуть бути застосовані для вилучення водонерозчинного гідрофобного барвника Судану I з $\log P$ 4,2 від матриці зразка, що дає перспективи використання покриттів для сорбції інших класів сполук. Розроблено метод пробопідготовки та ВЕРХ/ДМД визначення забороненого токсичного барвника Судан I у спеціях, дієздатність методики підтверджено методом «введено-знайдено», відносне стандартне відхилення не перевищувало 6 %.

8. Розроблено методику мікроекстракційного вилучення альдегідів у формі ПФБГА дериватів з використанням якірців магнітної мішалки з новим покриттям, модифікованим біс-(триметоксисилілпропіл)-аміном та амінопропілтриетоксисиланом у поєднанні з ГХ/ПД визначенням. Межа виявлення за $3s$ -критерієм становить 11 мкмоль/л для формальдегіду, 6 мкмоль/л – для гліоксалу. Методика характеризується достатньою відтворюваністю, що підтверджено величиною відносного стандартного відхилення до 9,1 % і відносним ступенем повернення 95 % при аналізі сечі. Перевагами даної методики є простота, низька собівартість, експресність, відповідність вимогам

зеленої хімії – на аналіз одного зразка використовують лише 0,5 мл ацетонітрилу.

9. Розроблено методику твердофазної мікроекстракції з наступним ГХ/ПД визначенням ароматичних альдегідів з використанням ТФМЕ волокна з ПДМС/ДВБ покриттям у поєднанні з ГХ/ПД, яку застосовано для визначення бензальдегіду і 2-фуральдегіду в чаї та каві. Розроблено методику ТФМЕ з покриттям ПДМС/ДВБ і ГХ/ПД визначенням діальдегідів, яку застосовано для визначення малонового діальдегіду, гліоксалу і метилгліоксалу в модельному розчині плазми крові. Інтервал лінійності визначуваних концентрацій ароматичних альдегідів становить від 40 до 900 мкг/л, межі виявлення за 3s-критерієм дорівнюють від 13 мкг/л – для бензальдегіду до 25 мкг/л для 2-фуральдегіду. При визначенні діальдегідів інтервал лінійності становить 20 – 400 мкг/л, межа виявлення за 3s-критерієм - від 5 мкг/л для малонового діальдегіду до 16 мкг/л для метилгліоксалу. Дієвість розроблених методик підтверджується результатами аналізу за методом «введено-знайдено», а також величиною відносного стандартного відхилення – до 5-10 %, величиною відносного ступеня повернення – 89 – 110 %. Перевагою методик є відсутність впливу складної матриці біологічних зразків, оскільки вилучення дериватів альдегідів на ТФМЕ волокно проходить у паровій фазі над рідким зразком. За експресністю, простотою, кількістю використаних розчинників і зразків розроблені методи не поступаються відомим методам, а часом і переважають їх.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Skok, A.; Manousi, N.; Bazel, Y.; et al. A Novel Solvent Microextraction Lab-in-Syringe System Coupled with Atomic Absorption Spectrometry for Thallium Determination in Water Samples. *Separations* **2024**, *11* (7), 1–11.
2. Skok, A.; Yaroslav, B.; and Vishnikin, A. New Analytical Methods for the Determination of Sulfur Species with Microextraction Techniques: A Review. *J. Sulfur Chem.* **2022**, *43* (4), 443–471.
3. Захарків І. Б. Мікроекстракційне Концентрування і Газохроматографічне Визначення Ряду Фталатів і Аліфатичних Альдегідів, КНУ імені Тараса Шевченка, 2017.
4. Hyötyläinen, T.; Riekkola, M. L. Sorbent- and Liquid-Phase Microextraction Techniques and Membrane-Assisted Extraction in Combination with Gas Chromatographic Analysis: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *614* (1), 27–37.
5. Kabir, A.; Furton, K. G.; Malik, A. Innovations in Sol-Gel Microextraction Phases for Solvent-Free Sample Preparation in Analytical Chemistry. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2013**, *45*, 197–218.
6. Koning, S.; Janssen, H.-G.; Brinkman, U. A. T. Modern Methods of Sample Preparation for GC Analysis. *Chromatographia* **2009**, *69* (S1), 33–78.
7. Buchberger, W.; Zaborsky, P. Sorptive Extraction Techniques for Trace Analysis of Organic Pollutants in the Aquatic Environment. *ChemInform* **2007**, *38* (31), 1–13.
8. Schmidt, K.; Podmore, I. Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer. *J. Biomarkers* **2015**, *2015*, 1–16.
9. Kumar, A.; Gaurav; Malik, A. K.; et al. A Review on Development of Solid Phase Microextraction Fibers by Sol-Gel Methods and Their Applications. *Analytica Chimica Acta*. March 3, 2008, pp 1–14.
10. Manousi, N.; Plastiras, O.-E.; Kalogiouri, N.; et al. Metal-Organic Frameworks in Bioanalysis: Extraction of Small Organic Molecules. *Separations* **2021**, *8* (5), 60.
11. Zuloaga, O.; Etxebarria, N.; González-Gaya, B.; et al. Stir-Bar Sorptive Extraction. In *Solid-Phase Extraction*; Elsevier, 2020; pp 493–530.
12. Wan Ibrahim, W. A.; Wan Ismail, W. N.; Abdul Keyon, A. S.; et al. Preparation and Characterization of a New Sol-Gel Hybrid Based Tetraethoxysilane-Polydimethylsiloxane as a Stir Bar Extraction Sorbent Materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *58* (3), 602–611.
13. Hasan, C. K.; Ghiasvand, A.; Lewis, T. W.; et al. Recent Advances in Stir-Bar Sorptive Extraction: Coatings, Technical Improvements, and Applications. *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1139* (xxxx), 222–240.

14. Ododo, M. M. Stir Bar Sorption Extraction (SBSE) and Its Application for Analysis of Organic Compounds in Aqueous Samples: A Review. *Chem. Mater. Res.* **2021**, *13* (1), 1–10.
15. Huat, G.; Chai, M.-K. Sample Preparation in the Analysis of Pesticides Residue in Food by Chromatographic Techniques. In *Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis*; InTech, 2011.
16. Martins, R. O.; de Araújo, G. L.; de Freitas, C. S.; et al. Miniaturized Sample Preparation Techniques and Ambient Mass Spectrometry as Approaches for Food Residue Analysis. *J. Chromatogr. A* **2021**, *1640*, 461949.
17. Serôdio, P.; Cabral, M. S.; Nogueira, J. M. F. Use of Experimental Design in the Optimization of Stir Bar Sorptive Extraction for the Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Environmental Matrices. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1141* (2), 259–270.
18. O'Brien, P.; Siraki, A.; Shangari, N. Aldehyde Sources, Metabolism, Molecular Toxicity Mechanisms, and Possible Effects on Human Health. *Critical Reviews in Toxicology*. January 10, 2005, pp 609–662.
19. Wardencki, W.; Chmiel, T.; Dymerski, T.; et al. Application of Gas Chromatography, Mass Spectrometry and Olfactometry for Quality Assessment of Selected Food Products. *Ecol. Chem. Eng. S* **2009**, *16* (3), 287–300.
20. Yang, Z.; Baldermann, S.; Watanabe, N. Recent Studies of the Volatile Compounds in Tea. *Food Res. Int.* **2013**, *53* (2), 585–599.
21. Zhu, M.; Li, E.; He, H. Determination of Volatile Chemical Constitutes in Tea by Simultaneous Distillation Extraction, Vacuum Hydrodistillation and Thermal Desorption. *Chromatographia* **2008**, *68* (7–8), 603–610.
22. Wang, L. F.; Lee, J. Y.; Chung, J. O.; et al. Discrimination of Teas with Different Degrees of Fermentation by SPME-GC Analysis of the Characteristic Volatile Flavour Compounds. *Food Chem.* **2008**, *109* (1), 196–206.
23. Lee, W. N.; Huang, C. H. Formation of Disinfection Byproducts in Wash Water and Lettuce by Washing with Sodium Hypochlorite and Peracetic Acid Sanitizers. *Food Chem. X* **2019**, *1* (December 2018), 100003.
24. Zhang, H.; Chen, D.; Ma, H.; et al. Real-Time Detection of Traces of Benzaldehyde in Benzyl Alcohol as a Solvent by a Flexible Lanthanide Microporous Metal-Organic Framework. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (44), 15854–15859.
25. Kazemifard, A. G.; Moore, D. E.; Mohammadi, A. Polarographic Determination of Benzaldehyde in Benzyl Alcohol and Sodium Diclofenac Injection Formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, *30* (2), 257–262.
26. Tucker, S. P. Determination of Ortho-Phthalaldehyde in Air and on Surfaces. *J. Environ. Monit.* **2008**, *10* (11), 1337–1349.

27. Lagesson, H. V; Nilsson, A.; Tagesson, C. Qualitative Determination of Compounds Adsorbed on Indoor Dust Particles Using GC-UV and GC-MS after Thermal Desorption. *Chromatographia* **2000**, 52 (9–10), 621–630.
28. Мілюкін, М. В.; Гончарук, В. В. *Хімічний Моніторинг Органічних Екотоксикантів у Водних Системах*; Науково-виробниче підприємство “Наукова думка” НАН України: Київ, 2016.
29. Мілюкін, М. В.; Вакуленко, В. Ф.; Гончарук, В. В. Склад карбонільних сполук при озонуванні і ОЗ/УФ-обробці води. *Укр. Хім. Журн.* **2007**, 73 (3), 48–55.
30. Silva, L. K.; Hile, G. A.; Capella, K. M.; et al. Quantification of 19 Aldehydes in Human Serum by Headspace SPME/GC/High-Resolution Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52 (18), 10571–10579.
31. Luo, X. P.; Yazdanpanah, M.; Bhooi, N.; et al. Determination of Aldehydes and Other Lipid Peroxidation Products in Biological Samples by GC-MS. *Anal. Biochem.* **1995**, 228 (416), 294–298.
32. Calejo, I.; Moreira, N.; Araújo, A. M.; et al. Optimisation and Validation of a HS-SPME–GC–IT/MS Method for Analysis of Carbonyl Volatile Compounds as Biomarkers in Human Urine: Application in a Pilot Study to Discriminate Individuals with Smoking Habits. *Talanta* **2016**, 148, 486–493.
33. Antón, A. P.; María, A.; Ferreira, C.; et al. Headspace Generation Coupled to Gas Chromatography – Mass Spectrometry for the Automated Determination and Quantification of Endogenous Compounds in Urine . Aldehydes as Possible Markers of Oxidative Stress. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1367, 9–15.
34. Beránek, J.; Kubátová, A. Evaluation of Solid-Phase Microextraction Methods for Determination of Trace Concentration Aldehydes in Aqueous Solution. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1209 (1–2), 44–54.
35. Oh, J. A.; Shin, H. S. Determination of Ortho-Phthalaldehyde in Water by High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Hydrazine Derivatization. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1247, 99–103.
36. Weitner, T.; Inić, S.; Jablan, J.; et al. Spectrophotometric Determination of Malondialdehyde in Urine Suitable for Epidemiological Studies. *Croat. Chem. Acta* **2016**, 89 (1), 133–139.
37. Esterbauer, H.; Cheeseman, K. H. Determination of Aldehydic Lipid Peroxidation Products: Malonaldehyde and 4-Hydroxynonenal. *Methods Enzymol.* **1990**, 186 (C), 407–421.
38. Zhang, J.; Zhang, H.; Li, M.; et al. A Novel Capillary Electrophoretic Method for Determining Methylglyoxal and Glyoxal in Urine and Water Samples. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217 (31), 5124–5129.

39. Thornalley, P. J. Glutathione-Dependent Detoxification of α -Oxoaldehydes by the Glyoxalase System: Involvement in Disease Mechanisms and Antiproliferative Activity of Glyoxalase I Inhibitors. *Chem. Biol. Interact.* **1998**, *111–112*, 137–151.
40. Odani, H.; Shinzato, T.; Usami, J.; et al. Imidazolium Crosslinks Derived from Reaction of Lysine with Glyoxal and Methylglyoxal Are Increased in Serum Proteins of Uremic Patients: Evidence for Increased Oxidative Stress in Uremia. *FEBS Lett.* **1998**, *427* (3), 381–385.
41. Horodetskyu, O. T.; Regeda, M. S. Вміст продуктів ліпопероксидації та активність ензимів антиоксидантної системи в міокарді у динаміці формування експериментального пародонтиту. *Med. Clin. Chem.* **2019**, No. 2, 44–48.
42. Tsikas, D. Assessment of Lipid Peroxidation by Measuring Malondialdehyde (MDA) and Relatives in Biological Samples: Analytical and Biological Challenges. *Anal. Biochem.* **2017**, *524*, 13–30.
43. Timercan, T.; Branishte, T. Malonyl dialdehyde in isoproterenol-induced acute myocardial infarction. *Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat* **2019**, *123* (3), 407–412.
44. Клініко-діагностична лабораторія Алвіс-Клас <https://alvis-klass.com.ua/malonovyj-dialdegid-v-krovi>.
45. Trombetti, F.; Minardi, P.; Mordenti, A. L.; et al. The Evaluation of the Effects of Dietary Vitamin E or Selenium on Lipid Oxidation in Rabbit Hamburgers: Comparing TBARS and Hexanal SPME-GC Analyses. *Foods* **2022**, *11* (13), 1911.
46. Chen, H. Toxicological Significance of Azo Dye Metabolism by Human Intestinal Microbiota. *Front. Biosci.* **2012**, *E4* (2), 400.
47. Ramos-Souza, C.; Bandoni, D. H.; Bragotto, A. P. A.; et al. Risk Assessment of Azo Dyes as Food Additives: Revision and Discussion of Data Gaps toward Their Improvement. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2023**, *22* (1), 380–407.
48. Baggiani, C.; Anfossi, L.; Baravalle, P.; et al. Determination of Banned Sudan Dyes in Food Samples by Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32* (19), 3292–3300.
49. Ferreira, A. M. C.; Laespada, M. E. F.; Pavón, J. L. P.; et al. In Situ Aqueous Derivatization as Sample Preparation Technique for Gas Chromatographic Determinations. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1296*, 70–83.
50. Мілюкін, М. . В. .; Вакуленко, В. . Ф. .; Гончарук, В. . В. Дослідження карбонільних продуктів окислення гумінової кислоти озonom та разом озonom та УФ-випромінюванням. *Укр. Хім. Журн.* **2006**, *72* (12), 102–107.
51. Souza, A. De; Cunha, I. C. M.; Chagas, J. O.; et al. Use of Mass Spectrometry for the Determination of Formaldehyde in Samples Potentially Toxic to Humans:

- A Brief Review. In *Mass Spectrometry*; InTech, 2017; pp 253–271.
52. Wang, W.; Zhang, Z.; Liu, X.; et al. An Improved GC-MS Method for Malondialdehyde (MDA) Detection: Avoiding the Effects of Nitrite in Foods. *Foods* **2022**, *11* (9), 1–14.
 53. Amann, N. Fast and Reliable Environmental Analysis of Aldehyde and Ketone Air Pollutants <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytix/fast-and-reliable.html>.
 54. Rousová, J.; Chintapalli, M. R.; Lindahl, A.; et al. Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Aldehydes and Carboxylic Acids in Particulate Matter. *J. Chromatogr. A* **2018**, *1544*, 49–61.
 55. Koga, M.; Glaze, W. H.; Cancilla, D. Ozonation Byproducts. 2. Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds Formed by the Ozonation of Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23* (7), 838–847.
 56. Domínguez, R.; Pateiro, M.; Gagaoua, M.; et al. A Comprehensive Review on Lipid Oxidation in Meat and Meat Products. *Antioxidants* **2019**, *8* (10), 1–31.
 57. Papastergiadis, A.; Mubiru, E.; Van Langenhove, H.; et al. Malondialdehyde Measurement in Oxidized Foods: Evaluation of the Spectrophotometric Thiobarbituric Acid Reactive Substances (TBARS) Test in Various Foods. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (38), 9589–9594.
 58. Ansarin, K.; Khoubnasabjafari, M.; Jouyban, A.; et al. Reliability of Malondialdehyde as a Biomarker of Oxidative Stress in Psychological Disorders. *BioImpacts* **2015**, *5* (3), 123–127.
 59. Hiatt, M. H. The Role of Internal Standards and Their Interaction with Soils Impact Accuracy of Volatile Organics Determinations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2010**, *90* (8), 591–604.
 60. Chong, S. L.; Wang, D.; Hayes, J. D.; et al. Sol-Gel Coating Technology for the Preparation of Solid-Phase Microextraction Fibers of Enhanced Thermal Stability. *Anal. Chem.* **1997**, *69* (19), 3889–3898.
 61. Zhou, J.; Wang, R.; Chen, Z. Stir Bar Sorptive Extraction with a Graphene Oxide Framework-Functionalized Stainless-Steel Wire for the Determination of Sudan Dyes in Water Samples. *Anal. Methods* **2019**, *11* (15), 2050–2056.
 62. Zakharkiv, I.; Zui, M.; Zaitsev, V. Preconcentration Of Aliphatic Aldehydes C1-C5 As O-(2,3,4,5,6- Pentafluorobenzyl)Hydroxylamine Derivatives By Dispersive Liquid-Phase Microextraction. *Methods Objects Chem. Anal.* **2015**, *10* (3), 113–118.
 63. Azenha, M. A.; Nogueira, P. J.; Silva, A. F. Unbreakable Solid-Phase Microextraction Fibers Obtained by Sol-Gel Deposition on Titanium Wire. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (6), 2071–2074.

64. Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*; Springer International Publishing: Cham, 2020.
65. Giasuddin, A. B. M.; Cartwright, A.; Britt, D. W. Silica Nanoparticles Synthesized from 3,3,3-Propyl(Trifluoro)Trimethoxysilane or n-Propyltrimethoxysilane for Creating Superhydrophobic Surfaces. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4 (4), 4092–4102.
66. Innocenzi, P. From a Sol to a Gel. *SpringerBriefs Mater.* **2019**, 21–37.
67. Hales, M. C.; Steinberg, T. A.; Martens, W. N. Synthesis and Characterization of Titanium Sol–Gels in Varied Gravity. *J. Non. Cryst. Solids* **2014**, 396–397, 13–19.
68. Kim, S. M.; Chakrabarti, K.; Oh, E. O.; et al. Effects of PH during the Base Catalyzed Reaction of Two-Step Acid/Base Catalyzed Process on the Microstructures and Physical Properties of Poly(Dimethylsiloxane) Modified Silica Xerogels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 27 (2), 149–155.
69. Es-haghi, A.; Hosseini, S. M.; Khoshhesab, Z. M. Development and Application of a New Solid-Phase Microextraction Fiber by Sol-Gel Technology on Titanium Wire. *Anal. Chim. Acta* **2012**, 742, 74–79.
70. Kabir, A.; Furton, K. G.; Malik, A. Innovations in Sol-Gel Microextraction Phases for Solvent-Free Sample Preparation in Analytical Chemistry. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2013**, 45 (May), 197–218.
71. Poliquit, B. Z.; Burn, P. L.; Shaw, P. E. Effect of Precursor Macromonomer Molecular Weight on Poly(Dimethylsiloxane) Film Morphology and Nitroaromatic Vapor Sorption. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, 270, 283–290.
72. Dalod, A. R. M.; Grendal, O. G.; Blichfeld, A. B.; et al. Structure and Optical Properties of Titania-PDMS Hybrid Nanocomposites Prepared by in Situ Non-Aqueous Synthesis. *Nanomaterials* **2017**, 7 (12).
73. Kulkarni, S.; Fang, L.; Alhooshani, K.; et al. Sol-Gel Immobilized Cyano-Polydimethylsiloxane Coating for Capillary Microextraction of Aqueous Trace Analytes Ranging from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Free Fatty Acids. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1124 (1–2), 205–216.
74. Wu, L. Y. L.; Tan, G. H.; Zeng, X. T.; et al. Synthesis and Characterization of Transparent Hydrophobic Sol-Gel Hard Coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, 38 (1), 85–89.
75. Dulian, P.; Zajic, J.; Żukowski, W. Effect of Titanium Source and Sol-Gel TiO₂ Thin Film Formation Parameters on Its Morphology and Photocatalytic Activity. *Mater. Sci.* **2020**, 38 (3), 424–433.
76. F., K.; M., K.; A., B. Determination of Free Malondialdehyde in Human Serum by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Biochem.* **2002**, 311 (1), 76–79.

77. Kokubo, T.; Kushitani, H.; Sakka, S.; et al. Solutions Able to Reproduce in Vivo Surface-structure Changes in Bioactive Glass-ceramic A-W3. *J. Biomed. Mater. Res.* **1990**, *24* (6), 721–734.
78. Mosendz, A.; Levchyk, V.; Zui, M. The Preconcentration of Aromatic Aldehydes on Polydimethylsiloxane-Divinylbenzene Fiber. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2021**, *719* (1), 71–83.
79. Kabir, A.; Furton, K. G.; Malik, A. Innovations in Sol-Gel Microextraction Phases for Solvent-Free Sample Preparation in Analytical Chemistry. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2013**, *45*, 197–218.
80. Rodigast, M.; Mutzel, A.; Inuma, Y.; et al. Characterisation and Optimisation of a Sample Preparation Method for the Detection and Quantification of Atmospherically Relevant Carbonyl Compounds in Aqueous Medium. *Atmos. Meas. Tech.* **2015**, *8* (6), 2409–2416.
81. Zhang, Y.; Cheng, Y.; Cai, H.; et al. Catalyst-Free Aerobic Oxidation of Aldehydes into Acids in Water under Mild Conditions. *Green Chem.* **2017**, *19* (23), 5708–5713.
82. Serrano, M.; Gallego, M.; Silva, M. Analysis of Endogenous Aldehydes in Human Urine by Static Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1437*, 241–246.
83. Pawliszyn, J. *Theory of Solid-Phase Microextraction*; Elsevier Inc., 2012.
84. Jochmann, M. A.; Kmiecik, M. P.; Schmidt, T. C. Solid-Phase Dynamic Extraction for the Enrichment of Polar Volatile Organic Compounds from Water. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1115* (1–2), 208–216.
85. Chávez-Servín, J. L.; Castellote, A. I.; López-Sabater, M. C. Analysis of Mono- and Disaccharides in Milk-Based Formulae by High-Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1043* (2), 211–215.
86. Tsai, S. W.; Kao, K. Y. Determination of Furfural in Beers, Vinegars and Infant Formulas by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2012**, *92* (1), 76–84.
87. Bouteau, M.; Cantin, S.; Fichet, O.; et al. Contribution toward Comprehension of Contact Angle Values on Single Polydimethylsiloxane and Poly(Ethylene Oxide) Polymer Networks. *Langmuir* **2010**, *26* (22), 17427–17434.
88. Launer, P. J.; Arkles, B. INFRARED ANALYSIS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS: SPECTRA-STRUCTURE CORRELATIONS. In *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*; Gelest, Inc., 2013; pp 175–178.
89. Gaudière, F.; Masson, I.; Morin-Grognet, S.; et al. Mechano-Chemical Control of Cell Behaviour by Elastomer Templates Coated with Biomimetic Layer-by-Layer Nanofilms. *Soft Matter* **2012**, *8* (32), 8327–8337.

90. Dvornic, P. R. High Temperature Stability of Polysiloxanes. In *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*; Gelest, Inc., 2008; pp 419–431.
91. Dvornic, P. R. Thermal Properties of Polysiloxanes. In *Silicon-Containing Polymers*; Kluwer Academic Publishers, 2000; pp 185–212.
92. Alexandru, M.; Cazacu, M.; Nistor, A.; et al. Polydimethylsiloxane/Silica/Titania Composites Prepared by Solvent-Free Sol-Gel Technique. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *56* (3), 310–319.
93. Ochiai, N.; Sasamoto, K.; David, F.; et al. Solvent-Assisted Stir Bar Sorptive Extraction by Using Swollen Polydimethylsiloxane for Enhanced Recovery of Polar Solutes in Aqueous Samples: Application to Aroma Compounds in Beer and Pesticides in Wine. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1455*, 45–56.
94. David, F.; Ochiai, N.; Sandra, P. Two Decades of Stir Bar Sorptive Extraction: A Retrospective and Future Outlook. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2019**, *112*, 102–111.
95. Papa, E.; Battaini, F.; Gramatica, P. Ranking of Aquatic Toxicity of Esters Modelled by QSAR. *Chemosphere* **2005**, *58* (5), 559–570.
96. Joshi, D. R.; Adhikari, N. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J. Pharm. Res. Int.* **2019**, No. June, 1–18.
97. Neng, N. R.; Nogueira, J. M. F. Determination of Short-Chain Carbonyl Compounds in Drinking Water Matrices by Bar Adsorptive Micro-Extraction (BA μ E) with in Situ Derivatization. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *398* (7–8), 3155–3163.
98. Galli, C. L.; Bettin, F.; Metra, P.; et al. Novel Analytical Method to Measure Formaldehyde Release from Heated Hair Straightening Cosmetic Products: Impact on Risk Assessment. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, *72* (3), 562–568.
99. Ma, Y.; Xue, W.; Wei, M.; et al. Quick Detection of Aldehydes and Ketones in Automotive Textiles. *Autex Res. J.* **2021**, *21* (2), 192–197.
100. de Lima, L. F.; Brandão, P. F.; Donegatti, T. A.; et al. 4-Hydrazinobenzoic Acid as a Derivatizing Agent for Aldehyde Analysis by HPLC-UV and CE-DAD. *Talanta* **2018**, *187*, 113–119.

Додаток А

Таблиця А.1.

Склад покриттів для попередніх досліджень

Компонент	Сполука	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Полімер	ПДМС, мг	360	360	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	ПЕГ, мг	0	0	0	0	0	0	0	0	0	500	0	0	0	0
Прекурсор	МТМОС, мкл	600	400	1125	750	750	750	1500	625	625	1000	500	0	500	0
	ТІР, мкл	0	200	0	375	375	375	0	375	375	500	375	375	375	375
	БІС, мкл	0	0	375	375	200	0	0	250	0	0	250	250	250	250
	Ph-TEOS, мкл	0	0	0	0	200	375	0	0	0	0	0	0	0	0
	CN-TEOS, мкл	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	500	2000	0	0
	NH ₂ -TEOS, мкл	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	500	2000
Геніосіл, мкл	0	0	0	0	0	0	0	0	0	250	0	0	0	0	
Деактивуючий реагент	ГМДС, мкл	60	60	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Розчинники	ізопропанол, мкл	0	300	0	750	750	750	0	750	750	750	750	750	750	750
	дихлорометан, мкл	0	300	0	750	750	750	0	750	750	750	750	750	750	750
Каталізатор	трифлуорооцтова кислота	400	200	500	500	500	500	400	400	400	400	400	400	400	400

Додаток Б

Потенційне використання покриттів для ТФМЕ на фایбері. Нанесення на підготовлений дріт – основу фایбера.

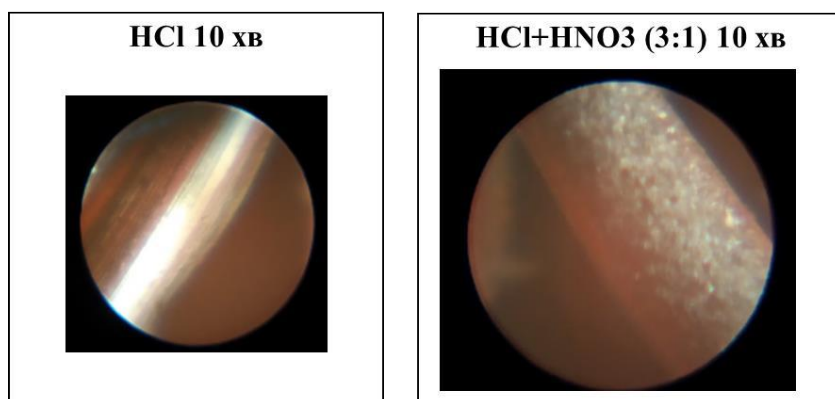


Рис.В.1. Фото під 300-кратним збільшенням оптичного мікроскопа протравленого сталюого дроту.

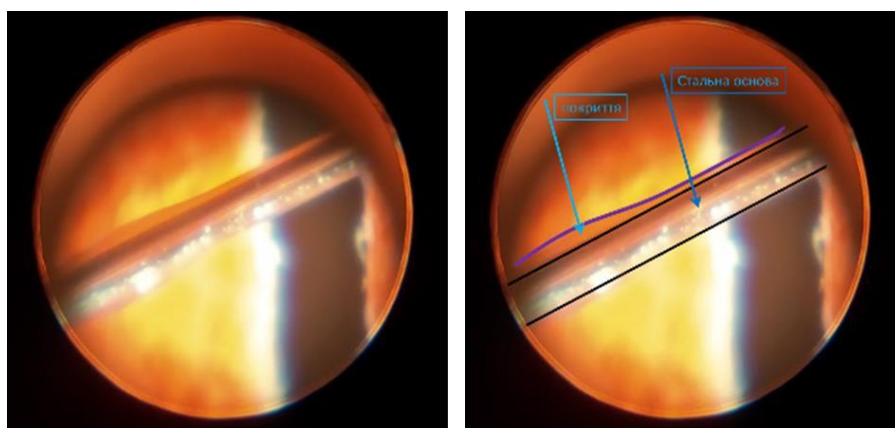


Рис.В.2. Фото під 100-кратним збільшенням оптичного мікроскопа сталюого дроту з нанесеним покриттям.

Додаток В

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях:

1. **Mosendz A., Levchyk V. and Zui M.** Derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography for determination of dialdehydes — biomarkers of oxidative stress. *Toxicological & Environmental Chemistry*. **2024**. 106(1–10), 168–181. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109> (Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення оптимізації та аналізу, написання статті). (Q3)

2. **Мосендз А., Зуй М.** Порівняння дериватизації і твердофазної мікроекстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів для ГХ/ПД визначення у водних зразках. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*, **2024**. 59(1), 19–25. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).3) (Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення дослідження, написання статті.)

3. **Mosendz A., Zui M.** Impact of sol mixture composition on organosilica coatings formation on glass substrates. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. **2025**. 16(1), 130–140. <https://doi.org/10.15407/hftp16.01.130> (Особистий внесок здобувача: синтез покриттів, проведення дослідження, опрацювання результатів, написання статті.)

Тези наукових доповідей за темою дисертації:

1) **Мосендз А.О., Левчик В.М., Зуй М.Ф.** Твердофазна мікроекстракція ряду ароматичних альдегідів у водних розчинах. International scientific conference «Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources»: conference proceedings, (December 28–29, 2021. Lublin, the Republic of Poland). Riga, Latvia: “Baltija Publishing”, 2021. 99 p. DOI: 10.30525/978-9934-26-183-1-18.

2) **Мосендз А.О.**, Левчик В.М., Зуй М.Ф. Порівняння умов твердофазної мікроекстракції для вилучення ароматичних альдегідів та діальдегідів. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2022. Наукове видання. – К.: Інтерсервіс. – 2022. – 140 с.

3) **Mosendz A.**, Levchyk V. and Zui M. Derivatization and solid-phase microextraction of biomarker of oxidative stress. – 27th International Symposium on Separation Sciences (ISSS 2023): September 24-27, 2023, Cluj-Napoca, Romania: book of abstracts / ed.: Virginia Coman, Dan Constantin Nita, Simion Beldean-Galea. – Cluj-Napoca: Casa Cartii de Stiinta, 2023. p.167.

4) Потайчук Г.Ю., **Мосендз А.О.**, Левчик В.М., Зуй М.Ф. Нові органо-кремнеземні покриття для сорбції та визначення Судану I. Тези Доповідей XXV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» Київ, Україна, 15-17 травня 2024 р.: с.52.

5) **Mosend A.**, Zui M. Organosilica coatings formation on glass substrates: impact of sol mixture composition on coating uniformity and sorption efficiency. Тези доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» Київ, 2024.: с.58.

6) **Mosendz A.**, Levchyk V., Zui M. Characterization and analytical application of lab-made organosilica coatings for sample preparation prior to chromatography determination. Тези доповідей 28 міжнародного Симпозіуму з методів розділення (28th International Symposium on Separation Sciences, ISSS 2024), м. Мессіна, Італійська Республіка (Messina, Italy), 2024.: с.83.

7) **Мосендз А.О.**, Левчик В.М., Зуй М.Ф. Характеристика синтезованих кремнійорганічних покриттів та оцінка їх придатності до використання у твердофазній мікроекстракції. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2024. Наукове видання. – К.: Інтерсервіс. – 2024.: с.83.