

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ПАУСТОВСЬКА АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА

**УДК [543.41 : 543.42.062 : 543.422 :
543.426 : 543.068.52 : 543.34] + 54.04 +
541.49 + 546.161 + 547-32**

**ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ І
ТАРТРАТУ МОЛЕКУЛЯРНО СПЕКТРОМЕТРИЧНИМИ І ТЕСТ-
МЕТОДАМИ**

02.00.02 –аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Запорожець Ольга Антонівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
завідуюча кафедрою аналітичної хімії.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Вишнікін Андрій Борисович,
Дніпропетровський національний
університет ім. Олесь Гончара
МОН України, м. Дніпро,
завідувач кафедри аналітичної хімії;

доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Пшинко Галина Миколаївна
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ,
завідуюча відділу аналітичної та радіохімії.

Захист відбудеться "29" травня 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м.Київ, вул. Льва Толстого, 12, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58, к.12).

Автореферат розісланий "30" березня 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор

О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Флуориди, оксалати і тартрати для людського життя та здоров'я є важливими біологічно активними сполуками, які широко використовуються у харчовій та фармацевтичній промисловостях.

Нестача флуориду в організмі спричиняє гіпосироїзм, ламкість кісток і зубів, остеопороз. З метою запобігання цих порушень його часто додають до зубних паст, дієтичних добавок, питних вод, молока, харчових солей. Разом з тим, флуорид є досить токсичним і при довготривалому прийомі викликає, зокрема флюороз. Втім, на даний момент жодна міжнародна організація не регулює вміст флуориду в продуктах харчування, а стандарти відсутні.

Наявність надлишкового рівня оксалатів в організмі призводить до ряду метаболічних порушень, захворювань нирок та сечовивідних шляхів. Діагностику та етіологічні дослідження цих захворювань проводять, як правило, шляхом аналізу біологічних рідин на вміст оксалату.

Тартрати широко використовуються в харчовій промисловості як регулятори кислотності та консерванти. Проте перевищення допустимої норми (30 мг на кілограм маси тіла) є шкідливим для здоров'я людини.

Крім того, флуориди, оксалати і тартрати застосовуються у фармацевтичній промисловості. Так, флуориди входять до складу біологічно-активних добавок, а оксалати і тартрати містяться у лікарських засобах як протиіони до діючих речовин. Аналітичні методики контролю вмісту діючих речовин цих фармацевтичних препаратів за аніоном є простішими та дешевшими. Додатковою їх перевагою є те, що неорганічні аніони, на відміну від органічних катіонів, не зазнають біоперетворень в організмі людини.

Наявність зручних, чутливих, точних та дешевих методів визначення флуориду, оксалату і тартрату в різноманітних об'єктах є необхідною передумовою проведення клінічних досліджень, рутинних аналізів та контролю якості сировини, продукції на харчовому чи фармацевтичному виробництвах.

Сьогодні для визначення аніонів широко використовуються методики непрямого фотометричного визначення. Однак, вони є недостатньо чутливими і вибірковими для аналізу складних зразків.

Більш чутливою є флюоресцентна спектроскопія з використанням як аналітичних форм однорідно- і різнолігандних комплексів. Систематичне дослідження таких комплексів з метою їх застосування як індикаторних для спектроскопічного визначення флуориду, оксалату і тартрату сприятиме розширенню методологічної бази фармацевтичного та харчового аналізу, а також формуванню підходів для пошуку нових аналітичних систем. Поєднання операцій концентрування на поверхні високодисперсних кремнеземів з детектуванням безпосередньо у фазі концентрату спектрометричними методами має сприяти підвищенню чутливості та екобезпечності аналізу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з науково-дослідною тематикою кафедри аналітичної хімії та держбюджетних тем: № 11БФ037-04П

“Органомінеральні наноматеріали та супрамолекулярні системи для вилучення, концентрування та визначення аналітів різної природи” (№ держреєстрації 0111U006261), № 14БП037-02 “Люмінесцентні і хромофорні зонди, наноматеріали, органомінеральні й фітосорбенти для технологічних цілей та біо-, еко- й клінічного аналізу” (№ держреєстрації 0114U003554), № 16БП037-05 "Новітні оптичні, електрохімічні і супрамолекулярні наноструктуровані сенсорні системи для екоаналітичних та медикобіологічних цілей" (№ 0116U002557).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка методологічних підходів щодо створення і удосконалення методик визначення мікрокількостей флуориду, оксалату і тартрату в об'єктах різного походження з реєстрацією аналітичного відгуку методами молекулярної адсорбційної та емісійної спектрометрії, візуально (тест-методи), що відповідають принципам «зеленої» хімії і характеризуються високою чутливістю, селективністю, еспресністю, простотою у виконанні.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити взаємодію полівалентних металів: Zr(IV), Ce(III) та La(III) з Арсеназо I, Алізарин комплексом за відсутності та у присутності F⁻ у розчині;
- встановити склад і оцінити стійкість утворених одноріднолігандних та різнолігандних комплексів;
- обґрунтувати вибір модифікаторів кремнеземної матриці для вилучення індикаторних комплексів та (або) продуктів їх взаємодії з флуоридом;
- встановити закономірності вилучення модифікованими четвертинними амонієвими солями сорбентами одноріднолігандних комплексів Zr(IV) з Арсеназо I та Ce(III) і La(III) з Алізарин комплексом та різнолігандних комплексів Ce(III) і La(III) з Алізарин комплексом та флуоридом;
- розробити гетерогенні індикаторні системи для визначення флуориду;
- дослідити взаємодію Zr(IV) з Морином за відсутності та у присутності флуориду, оксалату, тартрату;
- дослідити вплив на флюоресценцію комплексу Zr(IV) з Морином солей оксалату з органічними катіонами;
- розробити методики твердофазно-спектрофотометричного, флюоресцентного та візуального тест-визначення мікрокількостей флуориду, оксалату, тартрату, солей оксалату з органічними катіонами;
- провести апробацію розроблених методик на таких об'єктах, як продукти харчування, засоби догляду за ротовою порожниною, біологічні рідини і фармацевтичні препарати.

Об'єкт дослідження: комплексоутворення полівалентних металів (Zr(IV), La(III), Ce(III)) з органічними реагентами (Морин, Арсеназо I, Алізарин комплекс) та аніонами флуориду, оксалату; взаємодія на межі розділу фаз «модифікований четвертинною амонієвою сіллю сорбент – розчин комплексу» та «імобілізована індикаторна система – розчин флуориду».

Предмет дослідження: хіміко-аналітичні властивості комплексів полівалентних металів (Zr(IV), La(III), Ce(III)) з органічними реагентами (Морин, Арсеназо I, Алізарин комплекс) у розчині та на поверхні модифікованих

четвертинними амонійними солями кремнеземів, як індикаторних систем для спектрофотометричного, флюоресцентного і візуального тест-визначення флуориду, оксалату, тартрату.

Методи дослідження: адсорбційні, УФ/Вид-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття, твердофазна спектрофотометрія, кольорометрія, флюоресценція, потенціометрія. Склад та стійкість досліджуваних комплексів встановлювали методами Гарвея-Меннінга, Бента-Френча та В. А. Назаренка.

Наукова новизна одержаних результатів. Показано, що в кислому середовищі Zr(IV) утворює з Арсеназо I (H_6X) комплекс складу $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$. Ацидокомплекс кількісно вилучається модифікованими четвертинною амонієвою сіллю кремнеземами за іонно-асоціативним механізмом. НЗ-тип ізотерм підтверджує високу спорідненість комплексу до поверхні сорбентів. На відміну від силікагелю іммобілізований на аеросилі $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$ руйнується при обробці його розчином флуориду.

У присутності флуориду і Алізарин комплексону (H_4L) у розчині, Ce(III) і La(III) утворюють в слабо кислому середовищі поліядерні різнолігандні комплекси типу $M_2L_2F_2^{4-}$. Константа утворення $Ce_2L_2F_2^{4-}$ становить $lg\beta_{222}=60,50\pm 0,3$. За цих умов за відсутності флуориду в розчині утворюються одноріднолігандні комплекси. Поверхнею модифікованого четвертинною амонієвою сіллю аеросилу кількісно вилучаються обидва типи аніонних комплексів металів. Більша відмінність у спектрах іммобілізованих однорідно- та різнолігандних комплексів спостерігається у випадку La(III).

Доведено, що Zr(IV) з Морином (H_5R) у кислому розчині у присутності флуориду та оксалату утворює флюоресціюючі різнолігандні комплекси $[Zr(OH)_3(H_4R)F]^-$ та $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$, стійкість яких характеризуються логарифмами констант співпропорціонування $lgK_\alpha=12,97\pm 0,04$ та $lgK_\alpha=11,97\pm 0,09$ відповідно. Різнолігандні комплекси у розчині характеризуються вищим порівняно з одноріднолігандними комплексами квантовим виходом флюоресценції. Тартрат за цих умов руйнує комплекс $Zr(OH)_3(H_4R)$.

Встановлено, що в спектрах флюоресценції комплексу цирконію(IV) з Морином у присутності оксалат-іонів у формі органічних солей таких, як нафтидрофурил гідроксалат або есциталопрам оксалат, спостерігається синергетичний ефект, який обумовлений утворенням іонного асоціату органічного катіону з аніонним різнолігандним комплексом $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$.

Наукову новизну отриманих результатів підтверджено, зокрема, двома патентами України на винахід.

Встановлені закономірності покладено в основу методик молекулярно спектрометричного і візуального тест-визначення флуориду, оксалату, тартрату та оксалатвмісних фармпрепаратів в різноманітних об'єктах.

Практичне значення одержаних результатів. На основі іммобілізованого на модифікованому ЧАС аеросилі індикаторного комплексу Zr(IV) з Арсеназо I розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду у бутильованій воді, засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках. З використанням іммобілізованих різнолігандних комплексів Ce(III),

La(III) з Алізарин комплексом та флуоридом розроблено методики твердофазно-спектрометричного та візуального тест-визначення флуориду у природній та бутильованій воді і слині. Завдяки концентруванню індикаторного комплексу вдвічі збільшено чутливість і експресність визначення порівняно з реакціями у розчині. Запропонована методика визначення флуориду у зубній пасті та воді є на порядок, а у слині – на 1,5 порядки чутливішою, порівняно із відомою аналогічною методикою для цих об'єктів. Розроблено кольорову тест-шкалу для експрес контролю вмісту флуориду в природних водах.

Методики флюоресцентного визначення флуориду у біологічно-активних добавках, йодовано-фторованій солі, чайних напоях та оксалату у сечі, що базуються на утворенні різнолігандних комплексів Zr(IV) з Морином і флуоридом та оксалатом, є більш вибірковими і експресними порівняно із кращими аналогами з літератури. Методика непрямого флюоресцентного визначення тартрату у бутильованій воді та цукровому сиропі є у 10 разів чутливішою порівняно із кращим аналогом з літератури. Методики прямого флюоресцентного визначення нафтидрофурилу гідрооксалату та есциталопрам оксалату у складі таблетованих форм та субстанцій є чутливішими порівняно із спектрофотометричними та потенціометричними методиками.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети і задач дослідження здійснювалась науковим керівником за активною участю дисертанта. Самостійно автором проводився аналіз даних літератури та основні експериментальні дослідження. Написання статей, обговорення та тлумачення результатів досліджень відбувалося за активною участю дисертанта. Узагальнення результатів та формулювання висновків проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Запорожець О. А. В обговоренні окремих результатів брала участь к.х.н. доц. Зінько Л. С. Експериментальні дослідження проводились автором самостійно, а також за участю студентів Коноваленко А. А., Зінченко Н. І., Наконечної В. В., Сушка В. С., Бойко Г. І., Яценко Т. П.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на Науковій конференції «Колоїдно-сучасні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 2012), VII та VIII Наукових міжнародних конференціях з хімії «Київ-Тулуза» (Київ, 2013 та Тулуза, 2015), IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013), XII міжнародній науковій міждисциплінарній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна» (Київ, 2014), Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (Київ, 2014 та 2015), Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2015), Круглому столі «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень» (Київ, 2015) та щорічних Міжнародних конференціях студентів та аспірантів хімічного факультету Київського університету імені Тараса Шевченка (2012-2015).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 20 наукових робіт, серед яких 5 статей у фаховій науковій літературі, 2 патенти України на винахід та 13 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 167 сторінках машинописного тексту, включає 44 таблиці, 90 рисунків; складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (221 посилання) та додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну та показано практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі «Огляд літератури методи визначення мікрокількостей флуориду, оксалату, тартрату»** систематизовано дані літератури стосовно методів визначення зазначених аніонів в об'єктах різного походження та проведено їх критичний аналіз. Показано, що актуальною залишається проблема підвищення чутливості, вибіркової та експресності визначення цих аніонів у складних матрицях. Обґрунтовані напрямки вирішення поставленої задачі шляхом розробки комбінованих методів, що включають попереднє концентрування аналіту у формі індикаторного комплексу у поєднанні з детектуванням аналітичного відгуку у фазі концентрату; розробки індикаторних систем із детектуванням аніонів у розчині методами молекулярної емісійної спектроскопії.

У **другому розділі «Матеріали та методики дослідження»** охарактеризовано реагенти, матеріали, обладнання, описано методики приготування і стандартизації вихідних та робочих розчинів, синтезу комплексних сполук, модифікації сорбентів, дослідження комплексоутворення, адсорбції, встановлення фактору селективності. Обґрунтовано вибір індикаторних систем для визначення аніонів та твердих матриць для їх іммобілізації.

Як індикаторні системи на F^- було обрано комплекси $Th(IV)$ з Арсеназо I ($Ar I, H_6X$) та $Ce(III)$ і $La(III)$ з Алварин комплексом (AK, H_4L). Як матриці для іммобілізації від'ємно заряджених індикаторних комплексів та продуктів їх взаємодії з флуоридом було обрано аніони на основі модифікованих високомолекулярними четвертинними амонієвими солями (ЧАС) кремнеземів через відсутність власної смуги поглинання у видимій ділянці спектру, набухання, задовільні кінетичні характеристики. Було використано 2 типи кремнеземів з різними характеристиками (табл.1). Як модифікатори було обрано ЧАС: симетричний довголанцюговий нерозчинний у воді тетрадециламоній бромід (ТДАБ) і асиметричний коротколанцюговий цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ). Характеристики та позначення отриманих аніонітів наведено у табл.2. Іммобілізацію ЧАС здійснювали за статичних умов з хлороформо-гексанового розчину. Закріплення індикаторних систем та продуктів їх взаємодії з флуоридом проводили з водного розчину у статичному режимі.

Таблиця 1.

Позначення та характеристика використаних кремнеземів

Сорбент	Позначення	d(пор),нм	Розмір частинок	pH _{суп}	S, м ² /г
Аеросил Silardum P	C1	непоруватий	7-40 нм	5,0	300
Силікагель Merck 60	C2	6	63-200 мкм	7,5	490

Таблиця 2.

Позначення та характеристика модифікованих кремнеземів

Сорбент	Модифікатор	Ємність, мкмоль/г	Позначення
Аеросил Silardum P	ТДАБ	25	С4
Силікагель Merck 60	ТДАБ	25	С5
Аеросил Silardum P	ЦТМАБ	50	С6
Силікагель Merck 60	ЦТМАБ	50	С7

У третьому розділі «Індикаторні системи для визначення флуориду на основі іммобілізованих на кремнеземі комплексних сполук Арсеназо I та Алізарин комплексо́ну» представлено хіміко-аналітичні характеристики комплексів Zr(IV) з Арсеназо I; Ce(III) і La(III) з АК та флуоридом у розчині та на поверхні С4-С7.

Th(IV) і Zr(IV) утворюють з Ар I схожі за стійкістю комплекси. Відповідні константи рівноваги дорівнюють $9,7 \cdot 10^3$ та $(0,8-1,0) \cdot 10^4$. Комплекс Zr(IV) з F^- ($\lg\beta_1=9,8$) є більш стійкими, ніж відповідний комплекс Th(IV) ($\lg\beta_1=7,6$). З цієї точки зору для визначення F^- більш перспективним є комплекс $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$, який утворюється у розчині при $pH=1,7$.

При додаванні F^- комплекс руйнується, що супроводжується (рис. 1(a)) зменшенням його поглинання. Чутливість визначення флуориду ($MB=0,07$ мг/л) при використанні цього комплексу, як індикаторного, є у 5 разів вищою порівняно із методикою із використанням комплексу Th(IV).

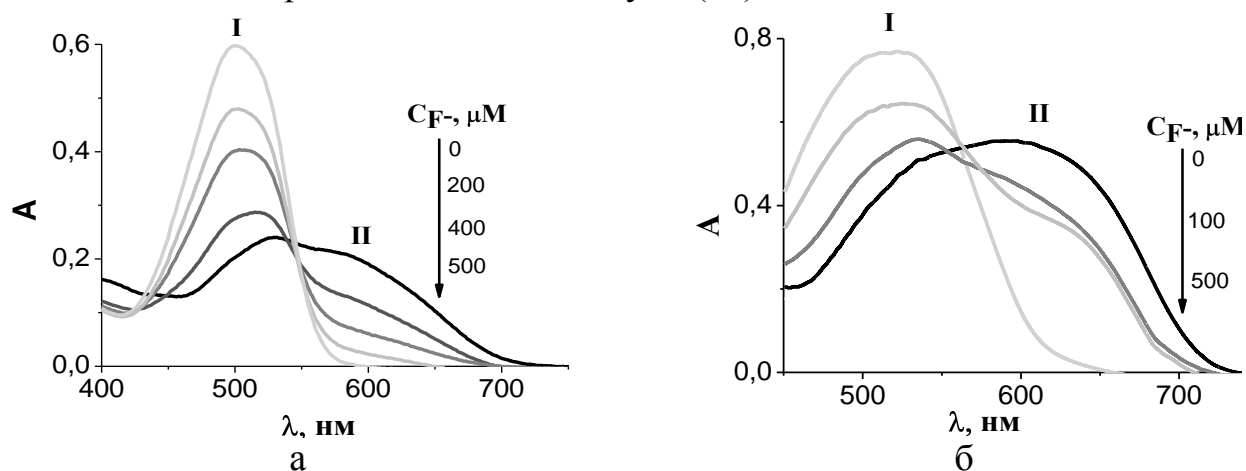


Рис. 1. Спектри поглинання Арсеназо I (I) та комплексу Zr(IV) з Арсеназо I (II) у розчині (а) та на поверхні С4 (б) за відсутності та у присутності флуориду. $pH=1,7 \pm 0,2$; С, мкмоль/л: Ар I – 40; Zr(IV) – 60 (II) (а); а, мкмоль/г: ТДАБ – 25; Ар I – 5; Zr(IV) – 5 (II) (б)

З метою подальшого зниження MB було досліджено можливість вилучення продукту індикаторної реакції сорбентом С4. З рис. 2 видно, що ізотерма сорбції належить до НЗ-типу, що свідчить про високу спорідненість комплексу до поверхні сорбенту. Ємність сорбенту відносно комплексу, що відповідає ділянці хемосорбції, становить $5,0 \pm 0,5$ мкмоль/г. Співвідношення $a_{\text{комплекс}}/a_{\text{ЧАС}}$ за умов завершення формування моношару вказує на юнно-асоціативний механізм сорбції.

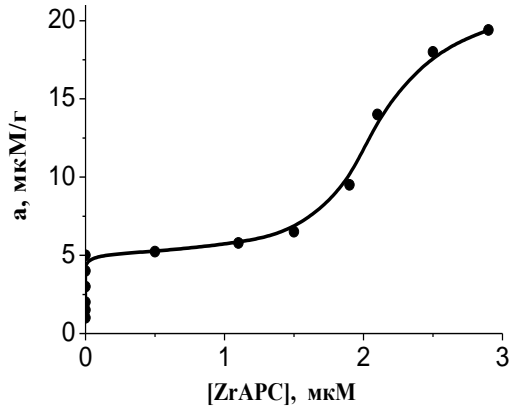


Рис. 2. Ізотерма сорбції комплексу Zr(IV) з Арсеназо I на С4 з водного розчину. $V/m = 100$ мл/г; $pH=1,7\pm 0,2$; $T=298\pm 1$ К; $a(\text{ТДАБ})=25$ мкмоль/г

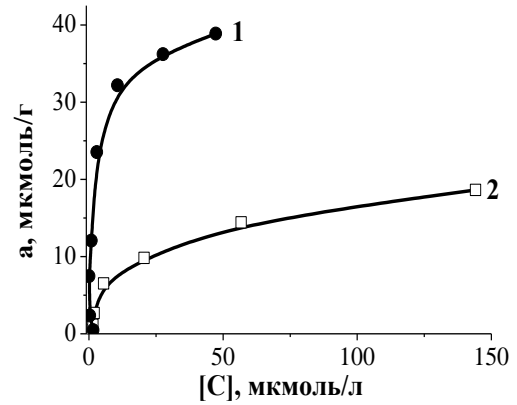


Рис. 3. Ізотерми сорбції комплексів $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$ (1) та $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$ (2) на поверхні розчину. $V/m = 500$ мл/г; $\varphi(\text{ацетон})=4,0\%$; $a(\text{ЧАС})=50$ мкмоль/г; $T=298\pm 1$ К; C_6

Індикаторний комплекс Zr(IV) з Ар I на поверхні С5 не взаємодіє з розчином флуориду, що може бути пов'язано з його міцним закріпленням у порах сорбенту. При обробці цього комплексу на поверхні непоруваного С4 розчином F^- спостерігається зміна забарвлення сорбенту від фіолетового до рожевого – наслідок руйнування комплексу на поверхні (рис.1 (б)). Цю властивість було покладено в основу розробки твердофазно-спектрофотометричної (ТСФ) методики визначення F^- . Рівняння градувального графіку (ГГ) має вигляд: $A'_{630}=(48,2\pm 0,5)\cdot 10^{-2}-(5,2\pm 0,3)\cdot 10^{-1}\cdot C_{\text{F}^-}$, мг/л ($R=0,998$). Лінійність ГГ зберігається у межах концентрацій F^- 0,09–0,95 мг/л. МВ становить 0,03 мг/л, що вдвічі нижче порівняно з МВ у випадку проведення індикаторної реакції у розчині. Крім того методика характеризується простотою та експресністю. Було досліджено заважаючий вплив сторонніх іонів на рівні їх вмісту у об'єктах дослідження. Показано, що визначенню F^- в об'єктах можуть заважати фосфати в еквімолярних та сульфати у десятикратній кількості. Їх вплив усували додаванням розчину барію хлориду.

Однією із найбільш чутливих на F^- є реакція утворення різнолігандного комплексу (РЛК) La(III), Ce(III) з АК та F^- . Відомо, що за оптимальних умов комплексоутворення при $pH=4,5$ у розчині АК утворює з La(III) три типи сполук: LaLH , $\text{La}_2\text{L}_2\text{H}^-$, $\text{La}_2\text{L}_2^{2-}$, а у присутності F^- утворюється біядерний від'ємно заряджений РЛК $\text{La}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$. При застосуванні комплексу з Ce(III) чутливість визначення F^- в розчині є вищою. Однак, відомостей щодо комплексоутворення з АК в літературі не знайдено. З використанням методу Бента та Френча було встановлено склад та розраховано константи утворення одноріднолігандних (ОЛК) та РЛК Ce(III) з АК та F^- : $\lg\beta_{111}=26,39\pm 0,03$ (CeLH), $\lg\beta_{221}=51,0\pm 0,3$ ($\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-$), $\lg\beta_{220}=46,5\pm 0,3$ ($\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$), $\lg\beta_{222}=60,50\pm 0,3$ ($\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$). Отримані дані корелюють з даними літератури для комплексів La(III).

Завдяки від'ємному заряду ОЛК і РЛК Ce(III) вилучаються поверхнею аніоніту С6. Ізотерми сорбції належить до L3-типу (рис.3). Максимальна ємність сорбенту відносно РЛК (40 мкмоль/г) вдвічі вища порівняно із ємністю за ОЛК, що може бути пов'язано із більшою спорідненістю РЛК до зарядженої поверхні.

Імобілізований РЛК було використано для розробки ТСФ та візуально-тестової (ВТ) методик визначення F^- . Було отримано кольорову шкалу для напівкількісного візуального контролю вмісту F^- у воді на рівні нижче та вище ГДК. ГГ має вигляд: $\Delta A_{630} = (6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} - (28,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \cdot C_{F^-}$, мг/л ($R=0,997$). Лінійність ГГ зберігається у межах концентрацій F^- 0,04–1,00 мг/л. МВ становить 0,02 мг/л, що вдвічі нижче за МВ при використанні індикаторного комплексу у розчині, час елементовизначення скорочено втричі. Втім ТСФ методика залишається відносно тривалою (30 хв) через невисоку швидкість гомогенної та гетерогенної реакцій і повільну декантацію високодисперсного аеросилу. Крім того, контрастність реакції дещо менша порівняно із розчином через меншу контрастність гетерогенної індикаторної реакції (рис.4). З метою поліпшення метрологічних характеристик методики було використано мезопоруватий кремнезем з більшою площею поверхні (сілікагель) та більш контрастну індикаторну систему на основі комплексу $La(III)$ з АК.

На рис. 5 наведено нормовані спектри поглинання комплексів $La(III)$ з АК у розчині та на поверхні С7 за відсутності та у присутності F^- . Видно, що як і у випадку комплексу з $Ce(III)$, іммобілізація «фонового» ОЛК супроводжується суттєвою поляризацією і відповідним батохромним зсувом відносно поглинання розчину комплексу. Втім, індикаторна реакція є на 10 нм контрастнішою, порівняно з гетерогенною реакцією за участю $Ce(III)$ (рис.4). До того ж адсорбційна рівновага у випадку РЛК $La(III)$ порівняно із комплексом $Ce(III)$ досягається вдвічі швидше. Застосування цих закономірностей дає можливість вдвічі підвищити чутливість ТСФ і ВТ методик визначення флуориду. Рівняння ГГ має вигляд: $\Delta A_{630} = (20,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} - (4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} \cdot C_{F^-}$, мг/л ($R=0,996$). Лінійність ГГ зберігається у межах концентрацій F^- 0,04–0,40 мг/л.

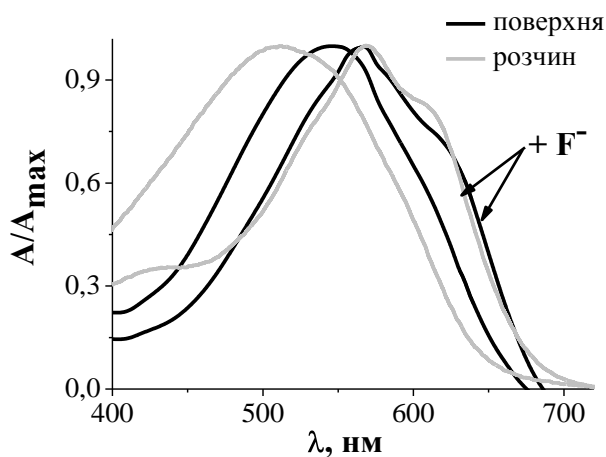


Рис. 4. Нормовані спектри поглинання розчинів комплексу $Ce(III)$ з АК та суспензій іммобілізованого на С6 ОЛК за відсутності та у присутності F^-

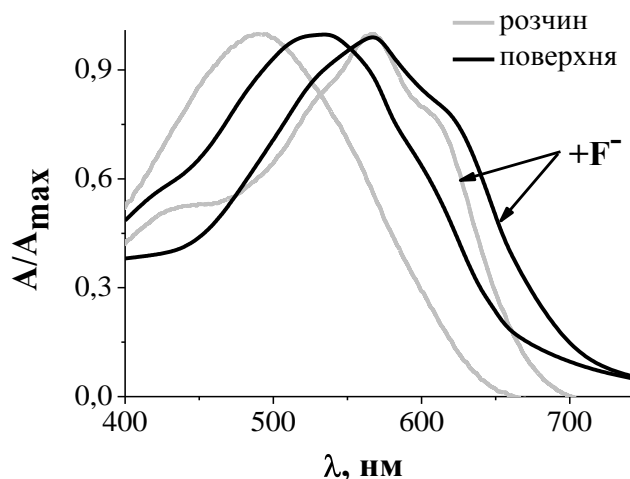


Рис. 5. Нормовані спектри поглинання розчинів комплексу $La(III)$ з АК та суспензій іммобілізованого на С6 ОЛК за відсутності та у присутності F^-

Співставлення запропонованих ТСФ та ВТ методик з кращими аналогами з літератури (табл. 3) свідчить, що сорбційне концентрування індикаторного комплексу сприяло підвищенню чутливості та експресності визначення флуориду.

Таблиця 3.

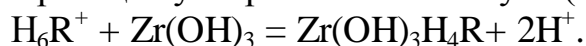
Співставлення розроблених ТСФ та ВТ методик з кращими аналогами з літератури

Метал	Реагент	Поверхня	Діапазон, мг/л	МВ, мг/л
Твердофазно-спектрофотометричні методики				
Th(IV)	Арсеназо I	Силохром С-120	0,3–1,0	0,2
		Силохром С-120+ПАР	0,1–0,6	0,08
Zr(IV)	Алізарин	ЧАС-А	0,09–0,95	0,03
		СГ	0,3–2	0,2
La(III)	АК	ЧАС-СГ	0,04–0,4	0,02
Ce(III)		ЧАС-А	0,04–1,0	0,02
Візуальні-тест методики				
Zr(IV)	Метилтимоловий синій	ЧАС-СГ	0,8–4,0	0,4
	Алізарин	СГ	0,4–4,0	0,2
La(III)	АК	ЧАС-СГ	0,16–0,5	0,08
Ce(III)		ЧАС-А	0,25–3,0	0,12

■ – розроблені методики

У четвертому розділі «Взаємодія Морину з Zr(IV) у присутності флуориду, оксалату, тартрату у розчині» досліджено комплексоутворення Zr(IV) з Морином за відсутності та у присутності зазначених аніонів у розчині.

В основі відомих ФЛ методик визначення F⁻ лежить комплексоутворення гідроксифлавонів, антрахінонів, оксихінолінів з високозарядними металами Al(III), Zr(IV), Th(IV). При цьому методики, що базуються на утворенні РЛК, є більш чутливими і вибірковими. Співставлення константи стійкості комплексу Zr(IV) з Морином (lgK=14,24±0,02) з константами утворення його комплексів з F⁻ (lgβ₁=9,8), оксалатом (lgβ₁=11,13), тартратом (lgβ₁=10,13) дає підставу сподіватись про утворення РЛК Zr(IV) за участю Морину та вказаних аніонів. З огляду на це, як індикаторну було обрано реакцію утворення комплексу Zr(IV) з Морином:



З рис. 6 (а, б) видно, що залежно від кислотності середовища реакція між комплексом Zr(IV) з Морином та флуоридом, оксалатом може відбуватись за двома механізмами: утворення РЛК або руйнування ОЛК. В першому випадку спостерігається зростання інтенсивності ФЛ (рис. 7 а,б), а в другому гасіння.

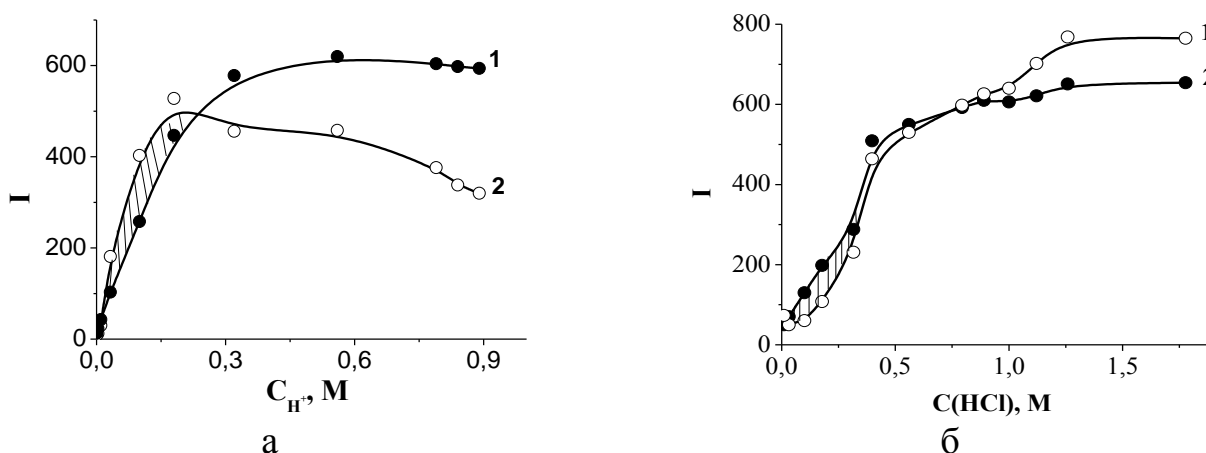


Рис. 6. Флюоресценція комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (1) та у присутності (2) F⁻ (а), оксалату (б) залежно від концентрації HCl. C, мкМ: Zr(IV)– 2,0 (а); 6,0 (б); Морин – 2,0 (а); 6,0 (б); F⁻ – 0 (1а); 4,0 (2а); H₂C₂O₄–0,0 (1б); 6,0 (2б)

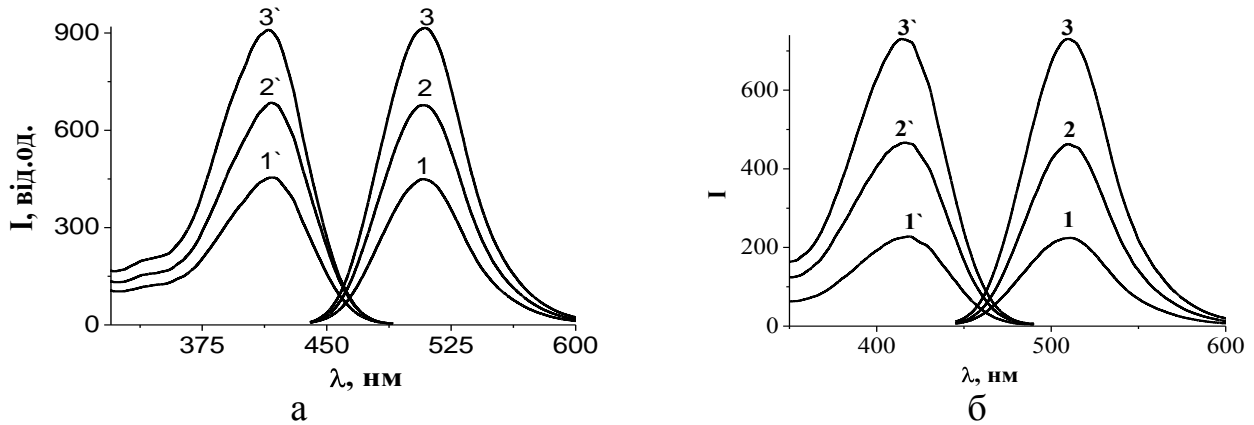


Рис. 7. Спектри збудження (1`-3`) і випромінення (1-3) комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (1`,1) та у присутності F⁻ (2`,2,3`,3) (а), оксалату (2`,2,3`,3) (б) у розчині. λ_{зб}=420 нм; λ_{вип}=510 нм; C_{HCl}, M: 0,10 (а), 0,15 (б); C, мкМ: Морин – 1,6 (а), 6,0 (б); Zr(IV) – 0 (1`,1) (а,б); 1,6 (а) (2`,2,3`,3), 6,0 (б) (2`,2,3`,3); F⁻ – 0 (1`,1); 1,5 (2`,2); 3,0 (3`,3); H₂C₂O₄ – 0 (1`,1); 6,0 (2`,2); 12,0 (3`,3)

Методом Бенга і Френча встановлено, що у розчині у присутності флуориду та оксалату утворюються стійкі РЛК із співвідношенням компонентів 1:1:1. Відповідні логарифми констант співпропорціонування становлять 12,97±0,04 та 11,97±0,09. Із врахуванням домінуючих форм компонентів реакції за оптимальних умов реакції комплексоутворення може бути представлено наступними схемами:

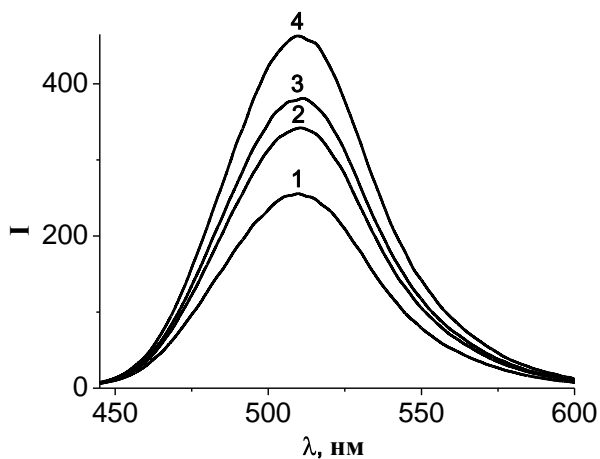
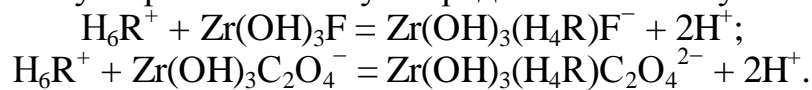
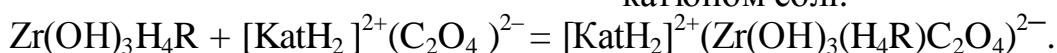


Рис. 8. Спектри флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (1) та у присутності есциталопрам оксалату (3), нафтидрофурил гідрооксалату (4) та РЛК за участю оксалату (2). C_{HCl}=0,15 M; λ_{зб}=420 нм; C, мкМ: H₂C₂O₄ – 6,0 (2;3;4); есциталопрам – 3,0 (3); Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0; нафтидрофурил – 3,0 (4);

Відомо, що оксалат широко застосовується як протіон у лікарських засобах, наприклад у складі нафтидрофурил гідрооксалату та есциталопрам оксалату, де діючою речовиною є органічний катіон. З рис. 8 видно, що вказані органічні катіони підвищують інтенсивність ФЛ РЛК, що добре узгоджується із даними літератури щодо здатності КПАР підвищувати квантовий вихід ФЛ аніонних комплексів за рахунок утворення іонних асоціатів (ІА). Отже, при введенні у розчин оксалату у формі органічної солі спостерігається подвійний ефект збільшення інтенсивності ФЛ: за рахунок утворення РЛК з оксалатом, та утворення ІА РЛК з органічним катіоном солі:



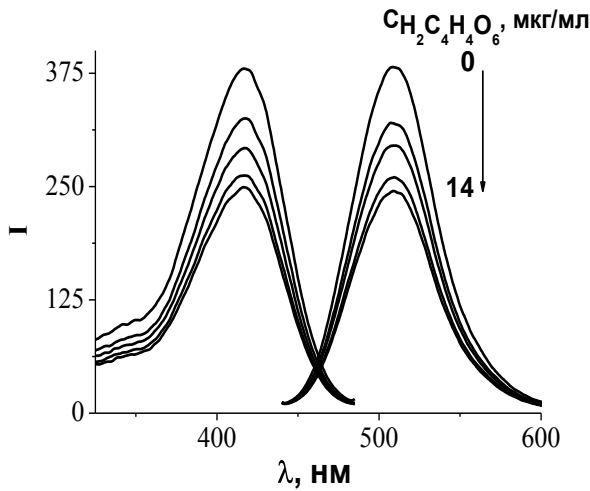
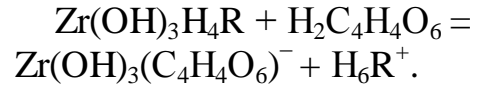


Рис. 9. Спектри збудження і випромінювання комплексу Zr(IV) з Морином у присутності тартрату. $\lambda_{36}=420$ нм; $\lambda_{\text{вип}}=510$ нм; $C_{\text{HCl}}=0,10$ М; C , мкМ: Морин – 6,0; Zr(IV) – 6,0

Встановлено, що на відміну від оксалату тартрат руйнує комплекс Zr(IV) з Морином:



Це супроводжується зменшенням інтенсивності ФЛ (рис.9). Утворення РЛК у присутності тартрату вірогідно утруднено через більший порівняно із оксалатом розмір молекули тартрату.

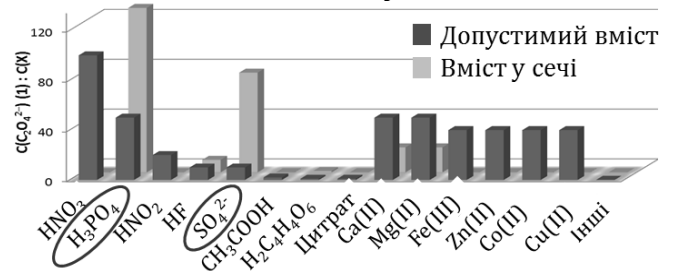
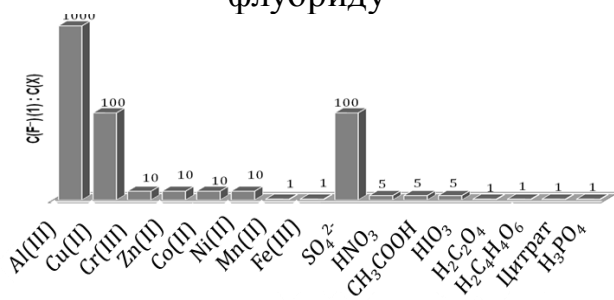
Отримані результати було покладено в основу методик прямого визначення флуориду, оксалату, оксалатвмісних фармпрепаратів, та непрямого визначення тартрату ФЛ методами. Параметри ГГ, МВ та діапазони визначуваних концентрацій наведено у табл. 4.

Таблиця 4.

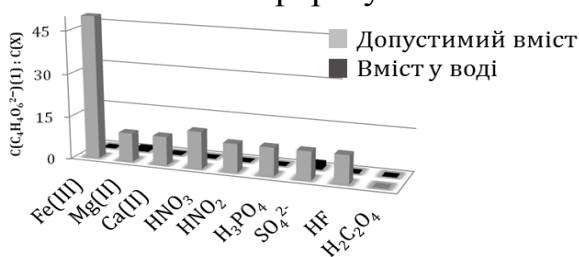
Параметри ГГ флюоресцентного визначення F^- (1), оксалату (2), нафтидрофурил гідрооксалату (3), есциталопрам оксалату (4), тартрату (5)

№	Рівняння ГГ(C , мкг/л)	R^2 ($P=0,95; n=6$)	МВ (мкг/л)	Діапазон лінійності (мкг/л)
1	$\Delta I_{510} = (4 \pm 0,4) + (65,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \cdot C$	0,998	2,0	5,0 – 130
2	$\Delta I_{510} = (7 \pm 3) + (45,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \cdot C$	0,997	20	40 – 1000
3	$\Delta I_{510} = (10 \pm 8) + (4,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-1} \cdot C$	0,995	50	200 – 4000
4	$\Delta I_{510} = (13 \pm 9) + (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-1} \cdot C$	0,991	100	400 – 4000
5	$\Delta I_{510} = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10 + (9,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \cdot C$	0,999	60	100 – 7000

Діаграма 1. Вплив сторонніх іонів на визначення флуориду оксалату



тартрату



Дані діаграми 1 свідчать про відносно високу вибірковість методик. Так, при аналізі сечі на вміст оксалату заважають лише фосфат- і сульфат-іони.

Співставлення розроблених ФЛ методик з кращими аналогами з літератури (табл.5) свідчить, що методика визначення F^- є експреснішою

та селективнішою за методику, що базується на гасінні ФЛ комплексу Al(III) з Морином. Методика визначення оксалату є селективнішою за методику з гасінням флуоресценції комплексу Zr(IV) з 3-гідроксифлавоном та експреснішою за методику із застосуванням реакції утворення РЛК Zr(IV) з Алізарином. Методика визначення тартрату є чутливішою за аналог у 10 разів.

Таблиця 5.

Співставлення розроблених ФЛ методик з кращими аналогами

Аналіт	Ефект	Індикаторна система		Діапазон визначення, мкг/л	МВ, мкг/л	Тривалість, хв
		Метал	Реагент			
F ⁻	Гасіння	Zr(IV)	8-оксихінолін	40–2000	10	120
	Збільшення	Zr(IV)	Морин	5–130	2	20
	Гасіння	Al(III)		8–100	2	30
C ₂ O ₄ ²⁻	Гасіння	Zr(IV)	3-гідроксифлавоном	9-90	5	20
	Збільшення		Алізарин С+ПАР	8,0-100	4,4	100
	Збільшення		Морин	40-100	20	20
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	Сенсибілізація	Eu(III)	фторвмісні амід карбонової кислоти	800-8000	600	30
	Гасіння	Zr(IV)	Морин	100-7000	60	30

■ – розроблені методики

У п'ятому розділі «Визначення мікрокількостей флуориду, оксалату і тартрату в об'єктах різної природи» наведено результати аналітичного застосування розроблених індикаторних систем в об'єктах різного походження.

В табл.6 наведено результати визначення флуориду із використанням комплексу Zr(IV) з Арсеназо I. Видно, що вони добре узгоджуються із вказаним виробником вмістом.

Таблиця 6.

Результати ТСФ визначення вмісту F⁻ з використанням як індикаторного іммобілізованого на C4 комплексу Zr(IV) з Арсеназо I (n=3; P=0,95)

Об'єкт	Вміст флуориду		S _r , %
	Заявлено	Знайдено	
Ополіскувач Colgate Plax	4,50 мг/20 мл	4,43±0,20 мг/20 мл	2
БАД "Фтор-активний"	1,0 мг/табл	1,05±0,10 мг/табл	4
Зубна паста Procident	1,45 мг/г	1,45±0,11 мг/г	3
Вода Боржомі*	< 8,0 мг/л	6,4±0,3 мг/л	4

В таблиці 7 наведено результати визначення F⁻ в водах різних категорій та слині. Правильність методик було перевірено із застосуванням стандартної потенціометричної методики. Розроблені візуальні тест-методи є придатними для напівкількісного контролю вмісту флуориду у природних водах безпосередньо на місці відбору проби. Результати визначення оксалату запропонованою методикою співпадають з результатами отриманими стандартним методом у незалежній лабораторії (табл.8), що свідчить про задовільну правильність і відтворюваність методики. З табл. 9 видно, що результати прямого визначення НФГ та ЕСЦ в лікарських засобах узгоджуються із вказаним виробником вмістом. Результати визначення тартрату у бутельованих водах і цукровому сиропі (табл. 10) свідчать про задовільну правильність і відтворюваність методики.

Таблиця 7.

Результати визначення вмісту F^- із використанням іммобілізованого на С6 індикаторного комплексу $Ce(III)$ з АК (№1-4) та іммобілізованого на С7 індикаторного комплексу $La(III)$ з АК (№5)

№	Вода	Вміст F^- $x \pm \Delta x$, мг/л		
		ВТ (s_r)	ТСФ (s_r)	ПТ (s_r)
1	Кринична (глибина 17м)	1,1±0,2 (0,2)	1,19 ±0,07(0,05)	1,1±0,1 (0,1)
2	Бюветна (глибина 30м)	0,58±0,09 (0,15)	0,64±0,06 (0,08)	0,5±0,1 (0,2)
3	«Миргородська лагідна»	0,55±0,08 (0,12)	0,46 ±0,08(0,15)	0,3±0,1 (0,3)
4	«Моршинська»	0,18±0,05 (0,25)	0,10±0,03 (0,2)	0,10±0,06 (0,5)
5	Слина	-	104±35 (0,09)	-

-не проводилось

Таблиця 8.

Результати визначення оксалату в зразку сечі людини (n=5; P=0,95)

Методика	Вміст оксалату, мкМ		$S_r, \%$
	Можливий	Знайдено $x \pm \Delta x$	
Розроблена (флюоресцентна)	20-245	56±3	5
Стандартна (ферментативна)		58±5	5

Таблиця 9.

Результати визначення НФГ та ЕСЦ у таблетках прямим ФЛ методом (n=5; P=0,95)

Об'єкт	Визначуваний компонент	Вміст, мг/табл		$S_r, \%$
		Заявлено	Знайдено $x \pm \Delta x$	
«Енелбін Ретард» (Zentiva, Chehz)	Нафтидрофурил гідрооксалат	100	101±4	3,3
«Есцитам» (Фарма Старт)	Есциталопрамоксалат	13	13±1	4,1

Таблиця 10.

Результати непрямого визначення тартрату ФЛ методом (n=5; P=0,95)

Об'єкт	Вміст, мкг/мл		$S_r, \%$
	Введено	Знайдено	
"Моршинська" слабогазована	50	51±3	2,5
"Моршинська" негазована		52±3	2,1
Цукровий сироп (60%)	40	41±3	1,8

Результати апробації методики прямого ФЛ визначення флуориду в йодовано-фторованій солі, біологічно-активній добавці (табл.11) та напої (чай) (табл.12) добре узгоджуються з вказаним виробником вмістом. Методика не передбачає попередньої пробопідготовки. Показано, що загалом найбільша кількість флуориду міститься у білому чаї, менша кількість у чорному і найменша у зеленому. У гранульованому чаї вміст флуориду менший, ніж у пакетованому.

З табл. 12 видно, що вміст флуориду у деяких зразках чайного напою перевищує добову норму (2 мг) у два чи три рази. Було висунуте припущення, що така велика кількість флуориду у чаї зумовлена його наявністю у фасувальному матеріалі (пакетику).

Таблиця 11.

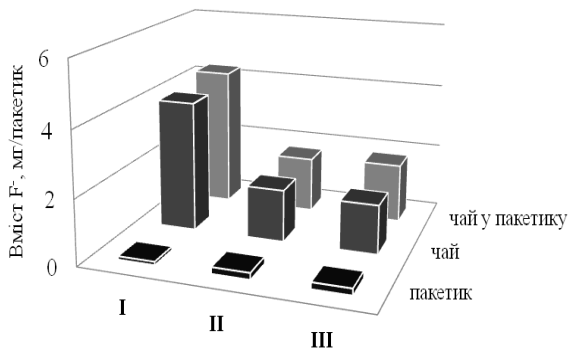
Результати визначення флуориду флюоресцентним методом (n=5; P=0,95)

Об'єкт	Концентрація флуориду		S _r , %
	Заявлено	Знайдено	
Сіль йодовано-фторована ("Козачок", Україна)	(7,5±4,0) 10 ⁻⁵ %	(11±1,2) 10 ⁻⁵ %	5,8
Таблетки "Флюор-е-дей" ("Pharma science", Канада)	1 мг	1,00±0,09 мг	4,7

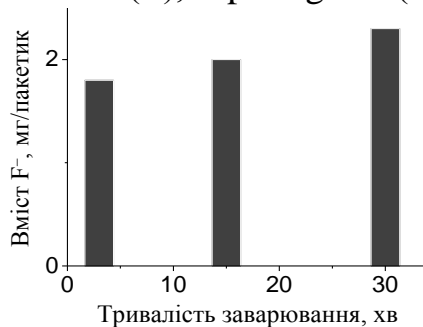
Таблиця 12.

Результати визначення флуориду у чайних напоях ФЛ (I) і ПГ (II) методами.
m(чаю в пакетик)=m(наважки)=1,60±0,01г; P=0,95; n=5

№	Чай	Вміст флуориду мг/пакетик (*мг/1,6 г чаю)	
		I	II
1	Lipton green	1,7±0,2	1±1
2	Lipton green gunpowder	4,3±0,2	3±2
3	Lipton green lemon+melissa	1,8±0,2	1±1
4	Lipton white rose+violet	6,1±0,2	5±2
5	Lipton black yellow label	4,1±0,2	3±2
6	Lipton black mild	1,6±0,2	1±1
7	Ahmad green (гранульований)	0,9±0,2*	1±1*
8	Ahmad black (гранульований)	4,0±0,2*	4±1*

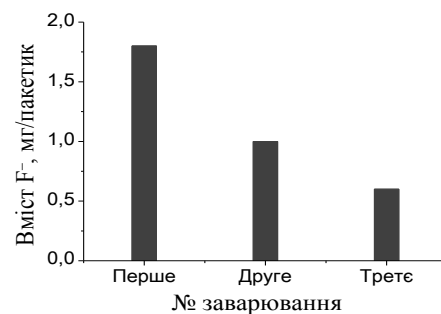


Діаграма 2. Визначення флуориду у компонентах чаїв: Lipton green gunpowder (I), Lipton green lemon+melissa (II), Lipton green (III)



Діаграма 3. Вміст F⁻ в пакетованому чаї Lipton green lemon+melissa залежно від тривалості заварювання

Для перевірки цього припущення було проаналізовано напої, отримані шляхом «заварки» чаю у пакетик, чаю без пакетик і самого пакетик (діаграма 2). Отримані дані свідчать, що флуорид міститься лише у рослинній сировині. Було показано, що зі збільшенням часу заварювання в межах 3 - 30 хвилин, вміст F⁻ практично не змінюється (діаграма 3), а при повторному заварюванні – зменшується (діаграма 4).



Діаграма 4. Вміст F⁻ в пакетованому чаї Lipton green lemon+melissa при повторному заварюванні

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що при рН $1,7 \pm 0,2$ Zr(IV) утворює з Арсеназо I комплекс складу $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$, який завдяки аніонній природі кількісно вилучається модифікованими четвертинною амонієвою сіллю (ЧАС⁺) кремнеземами. Співвідношення $a_{\text{комплекс}}/a_{\text{ЧАС}}$ за умов завершення формування моношару вказує на іонно-асоціативний механізм сорбції. НЗ-тип ізотерми підтверджує високу спорідненість комплексу до поверхні. У присутності у розчині флуориду іммобілізований $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$ руйнується з переходом у розчин безбарвного ацидокомплексу $Zr(OH)_3F$. Арсеназо I при цьому залишається зв'язаним із модифікованим ЧАС аеросилом.

2. Стійкість комплексів, що утворюються у розчині при взаємодії Ce(III) з Алізарин комплексом при рН $4,5 \pm 0,5$ за відсутності та у присутності флуориду характеризуються константами утворення: $\lg\beta_{111}=26,39 \pm 0,03$ (CeLH), $\lg\beta_{221}=51,0 \pm 0,3$ (Ce₂L₂H⁻), $\lg\beta_{220}=46,5 \pm 0,3$ (Ce₂L₂²⁻), $\lg\beta_{222}=60,50 \pm 0,3$ (Ce₂L₂F₂⁴⁻). Аніонні одноріднолігандний Ce₂L₂²⁻ та різнолігандний Ce₂L₂F₂⁴⁻ комплекси вилучаються поверхнею модифікованого ЧАС аеросилу. Співвідношення ємностей за ЧАС та комплексами на ділянках ізотерми, що відповідають моношару, вказує на вдвічі краще вилучення різнолігандного комплексу, що обумовлено його більшою гідрофобністю. Оскільки, поляризується під дією поверхні лише одноріднолігандний комплекс, контрастність гетерогенної індикаторної реакції є меншою порівняно із аналогічною реакцією у розчині. Заміна центрального атому в індикаторному комплексі з Ce(III) на La(III), як і у розчині, сприяє підвищенню контрастності гетерогенної аналітичної реакції. Застосування, як кремнеземної матриці модифікованого силікагелю, замість аеросилу, сприяє скороченню часу елементовизначення за рахунок прискорення сорбції індикаторного комплексу і седиментації сорбенту у 3 та 2 рази відповідно.

3. Встановлено, що Zr(IV) з Морином у присутності флуориду та оксалату при кислотності розчину 0,02 – 0,25 М утворює різнолігандні комплекси $[Zr(OH)_3(H_4R)F]^-$ та $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$. Логарифми констант співпропорціонування становлять: $12,97 \pm 0,04$ та $11,97 \pm 0,09$ відповідно. Різнолігандні комплекси характеризуються більшим квантовим виходом порівняно з одноріднолігандними. На відміну від флуориду та оксалату тартрат за цих умов у широкому діапазоні кислотності практично не утворює різнолігандних комплексів. $Zr(OH)_3(H_4R)$ руйнується у присутності тартрату з утворенням у розчині комплексу $[Zr(OH)_3(C_4H_4O_6)]^-$. При введенні у систему «Zr(IV) – Морин» одночасно оксалату та органічних катіонів (нафтидрофурилу та есциталопраму) у спектрах флюоресценції спостерігається синергетичний ефект, який обумовлений утворенням іонного асоціату органічного катіону з різнолігандним комплексом $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$.

4. На основі іммобілізованого на модифікованому ЧАС аеросилі індикаторного комплексу Zr(IV) з Арсеназо I розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду (МВ=30 мкг/л) у бутильованій воді, засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках. Розроблені методики твердофазно-спектрометричного та візуального тест-визначення флуориду у питній воді та слині з використанням іммобілізованих різнолігандних комплексів Ce(III), La(III) з Алізарин комплексом та флуоридом

(МВ=20 $\mu\text{г/л}$). Заважаючий вплив фосфатів та сульфатів усували шляхом осадження розчином барію хлориду. Порівняно з відомими аналогами з літератури розроблені методики вигідно відрізняються за експресністю, чутливістю, відсутністю необхідності застосування складного, дороговартісного обладнання та залучення висококваліфікованого персоналу.

5. На основі індикаторного комплексу Zr(IV) з Морином розроблено методики прямого флюоресцентного визначення F^- (МВ=2 $\mu\text{г/л}$) у біологічно-активних добавках, йодовано-фторованій солі, чайних напоях; оксалату (МВ=20 $\mu\text{г/л}$) у сечі, а також непрямого визначення тартрату (МВ=60 $\mu\text{г/л}$) в бутильованій воді та цукровому сиропі. Порівняно з відомими аналогами з літератури для цих об'єктів розроблені методики вигідно відрізняються за вибірковістю, експресністю та екологічною безпечністю. Розроблено методику флюоресцентного визначення нафтидрофурилу гідрооксалату (МВ=50 $\mu\text{г/л}$) та есциталопрам оксалату (МВ=100 $\mu\text{г/л}$) у складі фармпрепаратів, що вигідно відрізняються від стандартних методик за простотою, експресністю та доступністю.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Паустовська А.** Методи молекулярної спектроскопії для визначення оксалатів і тартратів / **А. Паустовська**, В. Сушко, Г. Бойко, Л. Зінько, О. Запорожець // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – Хімія. – 2014. – №1 (50). – С. 13-17. *Особистий внесок автора: проведення систематизації даних літератури стосовно методів молекулярно-спектроскопічного визначення оксалату і тартрату, участь в обговоренні та написанні статті.*

2. **Паустовська А. С.** Адсорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система « La(III) -Алізаринкомплексон» для визначення флуориду в слині / **А. С. Паустовська**, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець, В. В. Наконечна, О. С. Погребняк. // Методы и объекты химического анализа. – 2015. – Т. 10, № 2. – С. 53-60. *Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень щодо визначення флуориду за розробленою методикою у слині участь в обговоренні результатів, написання статті.*

3. **Паустовська А.** Адсорбційно закріплена на аеросилі індикаторна система " Zr(IV) -Арсеназо I" для визначення флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біоактивних добавках / **А. Паустовська**, О. Запорожець, К. Поліщук, А. Коноваленко // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – Хімія. – 2015. – №1(51). – С. 42-47. *Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень щодо встановлення оптимальних умов сорбції індикаторного комплексу та вилучення F^- отриманим твердофазним реагентом, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

4. Zaporozhets O. A. Formation of the intensively fluorescent mixed-ligand complex of Zr(OH)_3^+ with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of fluoride / O. A. Zaporozhets, **A. S. Paustovska**, L. S. Zinko, V. I. Davydov // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – 170. – P. 52-56. *Особистий внесок автора: проведення експериментальних та розрахункових досліджень щодо встановлення складу та стійкості комплексу, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

5. Zaporozhets O. A. A Simple and Sensitive Fluorescence Method for Fluoride Determination in Dietary Supplements, Fluorinated Salts, and Tea / O. A. Zaporozhets, **A. S. Paustovska**, L. S. Zinko, V. I. Davydov // Food Analytical Methods. – 2016. – Vol.9, №11 – P. 3193-3200. *Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень щодо розробки методики визначення флуориду та її апробації в об'єктах, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

6. Спосіб флюоресцентного визначення фториду у розчині. Патент України на винахід № 107168. МПК G 01 N 21/64, G 01 N 33/14, G 01 N 33/18/ О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, **А. С. Паустовська** №а 2013 13830; заявлено 28.11.13; надруковано 25.11.14, Бюл. № 22/2014.

7. Спосіб флюоресцентного визначення оксалату у розчині. Патент України на винахід № 107169. МПК G 01 N 21/64, G 01 N 33/52/ О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, **А. С. Паустовська**, В. С. Сушко № а 2013 13831; заявлено 28.11.13; надруковано 25.11.14, бюл. № 22/2014.

8. **Паустовська А. С.** Люмінесцентне визначення флуориду з використанням індикаторної системи цирконій – морин / **А. С. Паустовська**, О. А. Запорожець, Л. С. Зінько // Тези доповіді на Науковій конференції «Колоїдно-сучасні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – Київ, 2012. – С. 100-101.

9. Наконечна В. В. Алізаринкомплексон для твердофазно-спектрофотометричного та візуального тест-визначення флуориду / В. В. Наконечна, **А. С. Паустовська**, О. А. Запорожець, Л. С. Зінько // Тези доповіді на XIV Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2013. – С. 230.10.

10. **Paustovska A. S.** Spectrofluorimetric determination of tartrate and oxalate using luminescent reaction between Zr(IV) and morin / **A. S. Paustovska**, О. А. Zaporozhets, L. S. Zinko, V. S. Sushko, T. P. Yatsenko // Abstracts VIIth Scientific International conference in chemistry “Kyiv-Toulouse”. – Kyiv, 2013. – p. 107.

11. **Паустовська А. С.** Люмінесцентне визначення біоактивних аніонів за допомогою індикаторної системи Цирконій – морин / **А. С. Паустовська**, О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, В. С. Сушко, Т. П. Яценко // Тези доповіді на ІХ Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії. – Донецьк, 2013. – С. 52.

12. Бойко Г. Люмінесцентне визначення тартрату з використанням як індикаторної системи комплексу цирконію з морином / Г. Бойко, **А. Паустовська**, Л. Зінько, О. Запорожець // Шевченківська весна 2014: Збірник наукових праць XII міжнародної наукової міждисциплінарної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. Частина I. – Київ, 2014. – С. 408-409.

13. Бойко Г. І. 3,5,7,2',4'-пентагідроксифлавоон (морин) для люмінесцентного визначення тартрату / Г. І. Бойко, **А. С. Паустовська**, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець // Тези доповіді на 15-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів, Присвячена 200-річчю з дня народження Тараса Шевченка “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2014. – С. 100.14.

14. Зінченко Н. І. Різнолігандний комплекс Церію з алізаринкомплексом та флуоридом як індикаторна система для тест-визначення флуориду / Н. І. Зінченко, **А. С. Паустовська**, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець // Тези доповіді Київської

Конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції». – Київ, 2014. – С. 55.

15. **Паустовська А. С.** Люмінесцентне визначення біоактивних сполук аніонного типу (флуориду, оксалату, тартрату) / **А. С. Паустовська**, О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, В. С. Сушко, Г. І. Бойко // Матеріали круглого столу. Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень. – Київ, 2014. – С. 45.

16. **Паустовська А. С.** Морин - люмінесцентний індикатор для визначення аніонів / **А. С. Паустовська**, О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, В. С. Сушко, Г. І. Бойко // Тези доповіді на VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ' 15). – Харків, 2015. – С. 91.

17. **Паустовська А. С.** О-вмісні органічні реагенти для визначення флуориду комбінованими молекулярно-спектроскопічними методами / **А. С. Паустовська**, О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, Н. І. Зінченко, А. А. Коноваленко // Тези доповіді на XVI Міжнародній конференції студентів та аспірантів. – Київ, 2015. – С. 131.18.

18. Zinchenko N. Visual test determination of fluoride based on mixed-ligand complex formation / N. Zinchenko, **A. Paustovska**, L. Zinko, O. Zaporozhets // Abstracts VIIIth International chemistry conference Toulouse-Kyiv. – Toulouse, 2015. – p. 161.

19. **Паустовська А. С.** Визначення флуориду, оксалату, тартрату в біологічних рідинах, фармацевтичних препаратах і продуктах харчування / **А. С. Паустовська**, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець // Тези доповіді Київської Конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції». – Київ, 2015. – С. 28.20.

20. Бойко Г. І. Люмінесцентне визначення тартрату з використанням індикаторної системи Цирконій-Морин / Г. І. Бойко, **А. С. Паустовська**, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець // Тези доповіді на XVII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2016. – С. 71.

АНОТАЦІЯ

Паустовська А. С. Визначення мікрокількостей флуориду, оксалату і тартрату молекулярно спектрометричними і тест-методами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2016.

Дисертацію присвячено розробці флюоресцентних, твердофазно-спектрофотометричних і візуальних тест-методик визначення флуориду, оксалату, тартрату, нафтидрофурил гідрооксалату та есциталопрам оксалату із застосуванням, як індикаторних, комплексів Zr(IV) з Морином у розчині та іммобілізованих на поверхні модифікованих четвертинними амонієвими солями кремнеземів комплексів Zr(IV) з Арсеназо I та Ce(III), La(III) з Алізарин комплексом та флуоридом.

Розроблені методики апробовано при визначенні флуориду в бутильованих та природніх водах, засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках, слині, йодовано-фторованих солях, чайних напоях; оксалату – у сечі; тартрату – в бутильованих водах та цукровому сиропі, нафтидрофурил гідрооксалату та есциталопрам оксалату – у складі фармацевтичних препаратів.

Досліджено вплив часу заварювання, повторного заварювання та пакувального матеріалу на вміст флуориду в зразках чайного напою. Розроблені методики є чутливими, точними, відтворюваними та простими у виконанні.

Ключові слова: флуорид, оксалат, тартрат, нафтидрофурил гідрооксалат, есциталопрам оксалат, твердофазна спектрофотометрія, візуальне тест-визначення, флюоресценція, комплексоутворення, різнолігандний комплекс.

АННОТАЦИЯ

Паустовская А.С. Определение микроколичеств фторида, оксалата і тартрата молекулярно спектроскопическими и тест-методами. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертацию посвящено разработке флюоресцентных, твердофазно-спектрофотометрических, визуальных тест-методик определения фторида, оксалата, тартрата, нафтидрофурил гидрооксалата и эсциталопрам оксалата на основании индикаторных комплексов Zr(IV) с Морином в растворе, а также иммобилизованных на поверхности модифицированных четвертичными амониевыми солями кремнеземов комплексов Zr(IV) с Арсеназо I и Ce(III), La(III) с Ализарин комплексом и фторидом.

Разработанные методики апробированы при определения фторида в бутилированных и природных водах, средствах ухода за полостью рта, биологически-активных добавках, слюне, йодированно-фторированных солях, чайных напитках; оксалата - в моче; тартрата - в бутилированных водах и сахарном сиропе, нафтидрофурил гидрооксалата и эсциталопрам оксалата - в составе фармацевтических препаратов. Исследовано влияние времени заваривания, повторного заваривания и упаковочного материала на содержание фторида в образцах чайного напитка. Разработанные методики являются чувствительными, точными, воспроизводимыми и простыми в исполнении.

Ключевые слова: фторид, оксалат, тартрат, нафтидрофурил гидрооксалат, эсциталопрам оксалат, твердофазная спектрофотометрия, визуальное тест-определения, флюоресценция, комплексообразования, разнолигандный комплекс.

SUMMARY

Paustovska A.S. Determination of trace fluoride, oxalate and tartrate using molecular spectrometry and test method. – Manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in chemical science in speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University of MES of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the development of the fluorescent, solid phase spectrophotometric and visual test methods for the determination of fluoride, oxalate, tartrate, naftidrofuryl oxalate, escitalopram oxalate using fluorescent complex Zr(IV) with Morin and complexes of Zr(IV) with Arsenazo I, Ce(III)/La(III) with Alizarin complexone and fluoride immobilized onto organo-mineral strongly acidic anionite obtained by adsorption of quaternary ammonium salts onto the surface of silica.

The interaction between Zr(IV) and Arsenazo I has been found to be accompanied by the formation of complex $Zr(OH)_3HArS^{4-}$. The complex has been immobilized onto organo-mineral strongly acidic anionite obtained by adsorption of tetradecylammonium bromide onto the surface of colloidal silica. The ion-associative immobilization mechanism has been proven. A color of the complex immobilized changes from purple to red upon the addition of fluoride. This effect could be attributed to the replacement of the Arsenazo I molecule with fluoride, which has a high affinity to Zr(IV). The solid phase spectrophotometry has been proposed for the determination of F^- in solution.

The interaction between Ce(III) with Alizarin complexone in the absence and presence of fluoride under pH=4,5 has been investigated. The stability of the complexes can be characterized by the formation constants: $\lg\beta_{111}=26,39\pm 0,03$ (CeLH), $\lg\beta_{221}=51,0\pm 0,3$ ($Ce_2L_2H^-$), $\lg\beta_{220}=46,5\pm 0,3$ ($Ce_2L_2^{2-}$), $\lg\beta_{222}=60,50\pm 0,3$ ($Ce_2L_2F_2^{4-}$). The anionic complexes are well-removed by organo-mineral strongly acidic anionite obtained by adsorption of cetyltrimethylammonium bromide onto the surface of colloidal silica. Optimal condition for the adsorption of the mixed-ligand complex has been established. The solid-phase spectrophotometric method for the determination of fluoride has been proposed. Replacement of the central atom in the complex from Ce(III) to La(III), as in the solution, enhances the contrast of heterogeneous reaction. Application of a silica gel, instead of the colloidal silica, helps to reduce time of the analysis.

The interaction between Zr(IV) and Morin in the presence of fluoride or oxalate under the acidity $0,02-0,25\text{ ML}^{-1}$ has been found to be accompanied by the formation of the fluorescent mixed-ligand complexes $[Zr(OH)_3(H_4R)(F)]^-$ and $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$. The stability of the complexes can be characterized by the affinity constants: $\lg K_\alpha = 12,97$ and $\lg K_\alpha = 11,97$, relatively. The mixed-ligand complexes are characterized by higher quantum yield compared with a homogeneous ligand complex. Tartrate under the same condition destroys the fluorescent complex $Zr(OH)_3(H_4R)$. Under the addition of an active ingredient of the pharmaceuticals naftidrofuryl oxalate or escitalopram oxalate the formation of ion associate of organic cations with $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$ complex was observed. The fluorescent methods for the determination of fluoride, oxalate, tartrate, naftidrofuryl oxalate, escitalopram oxalate have been proposed.

The effect of foreign components from objects of analysis on the determination of the analytes has been studied. The developed method has been successfully applied to determine fluoride in natural and bottled water, care products for the oral cavity, dietary supplements, saliva, iodized-fluorinated salts, and various teas, such as green, black, white, granulated ones and tea in bags; oxalate in urina; tartrate in bottled water and sugar liquor; naftidrofuryl oxalate and escitalopram oxalate in pharmaceuticals. The effect of brewing time, repeated brewing and packaging materials on the concentration of the fluoride in tea infusions has been investigated. The new methods proved to be very simple, sensitive, reproducible, accurate, and reliable.

Keywords: fluoride, oxalate, tartrate, naftidrofuryl oxalate, escitalopram oxalate, solid phase spectrophotometry, visual test determination, fluorescence, complexation, mixed-ligand complex.