

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Моторіна Анастасія Сергіївна

УДК 544.723:543.422.3:543.426:543.631

**Гібридні плівки на основі діоксиду силіцію і сульфонатних
поліелектролітів для спектрофотометричного та люмінесцентного
визначення формальдегіду і тетрацикліну**

02.00.02 – аналітична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Тананайко Оксана Юріївна,
кандидат хімічних наук, доцент

Київ-2012

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	7
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	16
1.1. Плівкові покриття як матеріали чутливих елементів оптичних сенсорів	16
1.2. Основні фактори, що впливають на структурні характеристики золь-гель синтезованих сорбентів	17
1.2.1. Золь-гель синтез у присутності структуруючих темплатів ПАР	18
1.2.1.1. Використання як темплатів НПАР та триблоксополімерів для одержання SiO ₂ плівок	20
1.2.1.2. Використання як темплатів суміші ПАР	22
1.3. Способи модифікації золь-гель матеріалів на основі діоксиду силіцію органічними реагентами	24
1.4. Золь-гель матеріали на основі діоксиду силіцію і поліелектролітів	25
1.5. Застосування золь-гель модифікованих матеріалів як чутливих елементів оптичних сенсорів	27
1.6. Основні хімічні і фізико-хімічні методи визначення деяких антимікробних препаратів	31
1.6.1. Визначення формальдегіду	31
1.6.2. Визначення тетрацикліну	37
1.7. Висновки до розділу 1	41
РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	43
2.1. Використані реагенти	43
2.1.1. Реагенти, що використовували для золь-гель синтезу	43
2.1.2. Реагенти, що використовували для спектрофотометричних	45

та люмінесцентних вимірювань	
2.1.3. Реагенти, що використовували для дослідження впливу заважаючих речовин	47
2.2. Апаратура	49
2.3. Обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження	51
2.3.1. Методики одержання золь-гель гібридних плівок та їх підготовка до роботи	51
2.3.2. Вимірювання товщини плівок	54
2.3.3. Методики дослідження сорбційних характеристик плівок	54
2.4. Розрахунки за результатами спектрофотометричних та люмінесцентних досліджень	57
2.5. Висновки до розділу 2	59
РОЗДІЛ 3. СТАНДАРТИЗАЦІЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ SiO_2 ТА КАТІОНООБМІННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗА СОРБЦІЄЮ ЦІАНІНОВОГО БАРВНИКА ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	60
3.1. Спектрофотометричні характеристики ціанінових барвників у розчині та на поверхні гібридних плівок	61
3.2. Стандартизація умов одержання гібридних плівок за їх сорбційно- спектрофотометричними властивостями	65
3.2.1. Спосіб нанесення золю на скляну підложку	65
3.2.2. Температурна обробка гібридних плівок	68
3.2.3. Обробка гібридних плівок $\text{EtOH-H}_2\text{O-HCl}$	70
3.3. Вплив поліелектролітів на сорбційно-спектрофотометричні властивості гібридних плівок	73
3.4. Сорбційні характеристики гібридних плівок, синтезованих у присутності різних темплатів НПАР	76
3.5. Характеризація гібридних плівок фізико-хімічними методами	80
3.6. Висновки до розділу 3	85

РОЗДІЛ 4. СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ	87
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК, МОДИФІКОВАНИХ	
КАТІОННИМИ БАРВНИКАМИ	
4.1. Окисно-відновні характеристики ціанінового барвника у водному розчині та на поверхні гібридних плівок	87
4.1.1. Окисно-відновні характеристики ціанінового барвника у водному розчині у присутності різних окисників	87
4.1.2. Окисно-відновні властивості ціанінового барвника на поверхні гібридних плівок у присутності $KBrO_3$ та формальдегіду	91
4.2. Сорбція та окисно-відновні властивості катіонних барвників у розчині та на поверхні гібридних плівок	93
4.2.1. Сорбція та окисно-відновні властивості катіонних барвників на поверхні гібридних плівок	93
4.2.2. Окисно-відновні властивості катіонних барвників у розчині	97
4.3. Сорбція та спектрофотометричні характеристики малахітового зеленого на поверхні гібридних плівок	100
4.3.1. Кислотно-основні рівноваги малахітового зеленого у водному розчині та на поверхні	100
4.3.2. Вимивання малахітового зеленого з поверхні гібридних плівок	103
4.3.3. Ізотерма сорбції малахітового зеленого	104
4.4. Порівняння окисно-відновних характеристик малахітового зеленого та ціанінового барвника на поверхні гібридних плівок у присутності $KBrO_3$ і формальдегіду	105
4.4.1. Вплив часу контакту, концентрації $KBrO_3$ та рН на аналітичний сигнал формальдегіду	105
4.4.2. Залежність ступеню знебарвлення малахітового зеленого та ціанінового барвника на поверхні від концентрації формальдегіду у розчині	110

4.5. Висновки до розділу 4	112
РОЗДІЛ 5. УМОВИ ОДЕРЖАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ SiO_2 ТА СУЛЬФОНАТНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ТА СОРБЦІЙНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ТЕТРАЦИКЛІНУ	113
5.1. Сорбція тетрацикліну на поверхні плівок	114
5.1.1. Спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики тетрацикліну на поверхні	114
5.1.2. Вплив концентрації і типу НПАР у золі на сорбцію тетрацикліну гібридними плівкам	116
5.1.3. Ізотерма сорбції тетрацикліну. Залежність оптичної густини та люмінесценції гібридних плівок від концентрації тетрацикліну у розчині	118
5.2. Сорбція Eu(III) на поверхні гібридних плівок	120
5.3. Сорбція тетрацикліну гібридними плівками, модифікованими Eu(III)	123
5.3.1. Спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики тетрацикліну у розчині та на поверхні	123
5.3.2. Вплив рН на сорбцію тетрацикліну	124
5.3.3. Ізотерма сорбції тетрацикліну. Залежність оптичної густини та люмінесценції гібридних плівок, модифікованих Eu(III) від концентрації тетрацикліну у розчині	125
5.3.4. Вплив цитрату на люмінесценцію тетрацикліну на поверхні	127
5.3.5. Залежність люмінесценції гібридної плівки, модифікованої Eu(III) , від концентрації тетрацикліну у розчині у присутності цитрату	129
5.4. Висновки до розділу 5	131

РОЗДІЛ 6. АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ГІБРИДНИХ ПОКРИТТІВ	133
6.1. Спектрофотометричне визначення формальдегіду	133
6.1.1. Методика спектрофотометричного визначення формальдегіду з використанням гібридної плівки, модифікованої малахітовим зеленим	133
6.1.2. Визначення формальдегіду у антисептичному засобі	134
6.1.3. Визначення добавок формальдегіду у косметичних миючих засобах	135
6.1.4. Порівняння аналітичних характеристик розробленої методики з описаними раніше	138
6.2. Сорбційно-спектрофотометричне та люмінесцентне визначення тетрацикліну за допомогою гібридних плівок	141
6.2.1. Методика сорбційно-спектрофотометричного та люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням гібридної плівки	141
6.2.2. Методика сорбційно-спектрофотометричного та люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням гібридної плівки, модифікованої Eu(III)	142
6.2.3. Методика сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням гібридної плівки, модифікованої Eu(III) у присутності цитрату	147
6.2.4. Сорбційно-люмінесцентне визначення добавок тетрацикліну у молоці за допомогою гібридної плівки, модифікованої Eu(III)	148
6.2.5. Порівняння розробленої методики з відомими аналогами	150
6.3. Висновки до розділу 6	152
ВИСНОВКИ	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

F127	- Pluronic F127
P123	- Pluronic 123
A	- аурамін
АПАР	- аніонна поверхнево-активна речовина
АСМ	- атомно-силова мікроскопія
ВЕРХ	- вискоефективна рідинна хроматографія
ГГ	- градуювальний графік
ГДК	- гранично допустима концентрація
ГП	- гібридна плівка
ГП-Еu	- гібридна плівка, модифікована іонами Еu(III)
ГП-МЗ	- гібридна плівка, модифікована барвником малахітовим зеленим
ГП-Ціан	- гібридна плівка, модифікована ціаніновим барвником
ЕДТА	-етилендіамінтетраоцтова кислота двозаміщена
ККМ	- критична концентрація міцело утворення
КФ	- кристалічний фіолетовий
КПАР	- катіонна поверхнево-активна речовина
Люм	-люмінесцентний
Мод.р-н	-модельний розчин
МЗ	- малахітовий зелений
МФ	- метиловий фіолетовий
НПАР	- неіонна поверхнево-активна речовина
НБ	- нільський блакитний
ПАР	- поверхнево-активна речовина
ПВСК	- полівінілсульфокислота
ПЕ	- поліелектроліт
ПЕМ	- просвічуюча електронна мікроскопія
ПССК	- полістирол сульфокислота
Р6Ж	- родамін 6Ж

РВ	- родамін В
СФ	-спектрофотометричний
Т	- трипафлавін
ТБС	-триблоксополімер
ТЕОС	- тетраетоксисилан
ХЛ	-хемілюмінесцентний

ВСТУП

Розробка новітніх матеріалів для одержання чутливих елементів оптичних сенсорів – актуальна проблема аналітичної хімії. Найчастіше чутливі елементи оптичних сенсорів одержують у вигляді органічних полімерних мембран або порошоків на основі неорганічних оксидних матеріалів, зокрема, діоксиду силіцію (SiO_2). До недоліку полімерних мембран можна віднести їх схильність до набухання, тривалий процес дифузії аналіту у матеріал, що пов'язано з низькою їх структурованістю. Перевагами даних матеріалів є висока концентрація активних функціональних груп на поверхні. Порошки SiO_2 , синтезовані за золь-гель технологією у свою чергу, характеризуються більшою структурованістю, відповідно більш швидким масообміном, є хімічно і фізично стійкішими, проте недостатньо зручні у роботі та характеризується меншою сорбційною ємністю.

Для усунення існуючих недоліків ефективним може бути використання гібридних матеріалів, на основі яких можна одержувати сорбенти у вигляді тонких плівок. Такі матеріали мають всі переваги органічних та неорганічних сорбентів, а тому відповідають основним вимогам, що висувуються до чутливих елементів оптичних сенсорів. Покращити їх сорбційну ємність по відношенню до позитивно заряджених молекул можна шляхом введення органічних реагентів, що містять відповідні функціональні групи. Для покращення масообміну у гібридних плівках перспективним є використання у процесі золь-гель синтезу поверхнево-активних речовин як структуруючих агентів. Варіювання їх природи та концентрації дозволить направлено змінювати сорбційні характеристики одержаних плівок.

Особливої уваги потребує розробка матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів для експресного визначення органічних молекул, зокрема антибактеріальних препаратів у харчових продуктах та косметичних миючих засобах. Визначення тетрацикліну (Тц) і формальдегіду, як представників

сполук різних типів продемонструє широкі можливості аналітичного використання гібридних плівок. Модифікування плівок органічними молекулами-хромофорами, здатних вступати у окисно-відновні реакції або іонами перехідних металів, що можуть утворювати люмінесцентні комплекси, дозволить одержати нові аналітичні системи. Одержані системи у поєднанні є високочутливими оптичними та люмінесцентними методами детектування є перспективною альтернативою відомим інструментальним методам визначення даних антибактеріальних препаратів. Зазначені переваги гібридних плівок на основі SiO_2 і органічних полімерів дозволять покращити селективність, чутливість та експресність визначення формальдегіду і тетрацикліну та застосовувати синтезовані матеріали як чутливі елементи сенсорів для подальшого їх визначення.

Актуальність теми

Перспективними матеріалами чутливих елементів оптичних сенсорів є гібридні плівки на основі SiO_2 та поліелектролітів (ПЕ), одержані за методом золь-гель синтезу. Введення ПЕ у золь дозволяє міцно закріплювати на поверхні плівок протилежно заряджені молекули аналітичних реагентів, що використовуються надалі як нові аналітичні форми. Це також сприяє покращенню оптичних характеристик плівок та їх адгезії до підложки. Для надання плівкам катіонообмінних характеристик доцільно застосовувати ПЕ, що містять у своєму складі сульфонатні групи. Важливий вплив на сорбційні та оптичні властивості таких гібридних плівок має природа органічних радикалів ПЕ. Такі відомості в літературі практично не розкриті. Використання неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) як структуруючих темплатів під час синтезу плівок дозволяє одержувати більш впорядковані мезоструктуровані матеріали, що характеризуються рівномірною будовою, більшим діаметром пор, механічною стійкістю і швидким масообміном. Перспективними для одержання матеріалів з покращеними сорбційними характеристиками є лінійні триблок-сополімери

(ТБС) типу Pluronic. Однак, відомості щодо використання НПАР більш розгалуженої будови типу Tween 20, а також суміші НПАР різних типів у літературі відсутні. Такі матеріали мають широкі можливості застосування як чутливі елементи оптичних сенсорів.

Як антибактеріальні препарати тетрациклін та формальдегід використовуються у багатьох галузях промисловості. Підвищений вміст цих сполук при порушенні норм виробництва зумовлює їх алергічну, токсичну і мутагенну дію на організм людини і вимагає розробки ефективних методик аналізу об'єктів харчової, фармацевтичної і косметичної промисловості. Наведені в літературі спектрофотометричні (СФ) сенсори на основі порошків SiO_2 або полімерних мембран для визначення формальдегіду придатні, у більшості випадків, для аналізу у газовій фазі та характеризуються повільним часом відгуку. Для визначення Тц найбільш перспективним є люмінесцентний (Люм) метод, що ґрунтується на здатності Тц сенсibilізувати люмінесценцію Eu(III) . Недоліком відомих люмінесцентних сенсорів є низька відтворюваність аналітичного сигналу і мала стабільність. Отже, розробка матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів на основі гібридних плівок, що характеризуються, високою чутливістю, відтворюваністю аналітичних параметрів та малим часом відгуку є актуальною задачею.

Таким чином, актуальність роботи обумовлена необхідністю встановлення основних чинників впливу на сорбційні, СФ та Люм характеристики плівок на основі SiO_2 та сульфонатних ПЕ з метою розробки на їх основі матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів для визначення Тц і формальдегіду у харчових продуктах, косметичних засобах і фармацевтичних препаратах.

Мета роботи:

Мета роботи – розробити матеріали чутливих елементів оптичних сенсорів у вигляді плівок на основі діоксиду силіцію, модифікованих

сульфонатними поліелектролітами, для спектрофотометричного та люмінесцентного визначення антибактеріальних препаратів: формальдегіду і тетрацикліну.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні задачі:

- Встановити спосіб нанесення, режим температурної обробки плівок для одержання плівкових покриттів на основі діоксиду силіцію та сульфонатних поліелектролітів, які характеризуються рівномірною будовою а також оптимальними і відтворюваними сорбційними і оптичними характеристиками по відношенню до досліджених аналітів;

- для покращення сорбційних характеристик плівкових покриттів по відношенню до модельних сполук: діоксазафосфоканового похідного ціанінового барвника і Тц, дослідити вплив природи і концентрації структуруючих добавок при синтезі плівок, а саме, неіонних поверхнево-активних речовин розгалуженої будови типу Tween 20 і лінійних триблок сополімерів типу Pluronic;

- для покращення сорбційних і оптичних властивостей, а також адгезії плівок дослідити вплив поліелектролітів, що містять у своїй структурі сульфонатні групи (полістирол- і полівінілсульфоїкислоти) за сорбцією: тетрацикліну, а також катіонних барвників ді- і тріарилметанового, ксантенового, акридинового та оксазинового класів;

- застосувати гібридні плівки на основі діоксиду силіцію та сульфонатних поліелектролітів для СФ та сорбційно-Люм визначення формальдегіду і тетрацикліну; провести апробацію розроблених методик при аналізі косметичних миючих засобів, фармацевтичних препаратів і харчових продуктів.

Об'єкт дослідження: закономірності одержання прозорих мезоструктурованих гібридних плівок на основі діоксиду силіцію та катіонообмінних поліелектролітів, придатних для їх подальшого

застосування як чутливих елементів спектрофотометричних та люмінесцентних сенсорів.

Предмет дослідження: аналітичні сорбційно-спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики органо-мінеральних гібридних плівок.

Методи дослідження: спектрофотометрія в УФ та видимій ділянці, флуоресцентна спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, титриметрія, атомно-силова, конфокальна, скануюча мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівська дифракція.

Наукова новизна одержаних результатів:

✓ Використання суміші НПАР, а саме триблоксополімеру лінійної будови Pluronic F127 і НПАР розгалуженої структури Tween 20 як структуруючих агентів сприяє одержанню рівномірних, мезопоруватих, впорядкованих плівок шляхом золь-гель синтезу. Плівки такого типу проявляють більшу спорідненість до катіонного барвника і антибіотику тетрацикліну, ніж плівки, синтезовані у присутності НПАР одного типу або за їх відсутності. Ліпші сорбційні характеристики мають плівки, синтезовані при використанні суміші Tween 20:Pluronic F127 у молярному співвідношенні 20:1.

✓ Введення у золь SiO_2 в процесі синтезу суміші сульфонатних поліелектролітів полівінілсульфокислоти (ПССК) та полістиролсульфокислоти (ПВСК) суттєво покращує сорбційну ємність одержаних гібридних плівкових покриттів по відношенню до катіонних барвників і тетрацикліну. Плівки, синтезовані у присутності суміші ПВСК =1,00 і ПССК=0,65 (% мас.) характеризуються рівномірною структурою, високою адгезією і високою сорбційною ємністю по відношенню до досліджених сполук.

✓ Формальдегід прискорює окиснення катіонного барвника малахітового зеленого, іммобілізованого на поверхні гібридних плівок, що було використано для розробки простої, експресної у виконанні методики

спектрофотометричного визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах на рівні і нижче ГДК.

✓ Підвищення чутливості сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну у молоці із застосуванням гібридних плівок, модифікованих Eu(III) , досягається додаванням цитрату.

Практичне значення одержаних результатів:

✓ Уніфіковано умови одержання плівкових покриттів на основі SiO_2 і сульфонатних ПЕ (полівініл- та полістирол сульфокислот) на скляних підложках. Нанесення золю за допомогою мікроцентрифуги та прогрівання плівок перед видаленням структуруючих агентів забезпечує прискорення процесу структурування та утворення рівномірного і стійкого покриття, придатного для сорбції катіонних барвників, яке має відтворювані оптичні характеристики.

✓ Використання суміші НПАР (Tween 20 і Pluronic F127) та сульфонатних ПЕ дозволяє одержати стійкі, мезопоруваті гібридні плівки середньою товщиною 3-5 мкм, що можуть виступати матеріалами чутливих елементів оптичних сенсорів.

✓ Запропоновано методику спектрофотометричного визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах і фармацевтичних препаратах. Перевагами розробленої методики у порівнянні з відомими аналогами є можливість визначення формальдегіду на рівні 0,3 його ГДК у водних розчинах косметичних миючих засобів, що обумовлено високою стійкістю реагенту на поверхні. Методика придатна для проведення позалабораторного аналізу завдяки експресності індикаторної реакції, відсутності складного лабораторного обладнання.

✓ Розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну у молоці за допомогою гібридної плівки, модифікованої Eu(III) , межа виявлення: 0,2 мг/л Тц. Визначенню не заважають основні компоненти молока на рівні їх середнього вмісту: білки, лактоза, катіони лужних і

лужноземельних металів, аніони, а також антибіотики пеніцилінової групи. Використання цитратної кислоти під час пробопідготовки молока дозволяє усунути заважаючий вплив іонів $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Al}(\text{III})$.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Плівкові покриття як матеріали чутливих елементів оптичних сенсорів

Оптичні сенсори представляють групу хімічних сенсорів, в яких електромагнітне випромінення використовується для генерації аналітичного сигналу за допомогою чутливого елемента. Робота таких сенсорів базується на різноманітних оптичних принципах: поглинанні, відбитті, люмінесценції, флуоресценції. У більшості оптичних сенсорів чутливий елемент складається з хімічно іммобілізованого реагенту, рідше – з нанесеного методом депозиції або інкапсуляції у матриці. На сьогоднішній день оптичні сенсори на основі тонких золь-гель плівок використовують для різних аналітичних задач [1].

Основними вимогами до плівкового покриття як чутливого елемента хімічних сенсорів є: механічна та хімічна стійкість, висока швидкість масообміну, швидкий аналітичний відгук, відтворюваність одержуваних даних. Виходячи з цих вимог, одержані плівки мають характеризуватися регулярною структурою і діаметром пор, достатньо гідрофільними та прозорими у видимій області спектру. Плівкам з наведеними характеристиками також має бути властива міцна адгезія до різного типу поверхонь.

Плівки з надто великим діаметром пор ($d > 10$ нм), як правило, характеризуються малою стійкістю та поганим утримуванням у своїй матриці реагентів-модифікаторів; мікропористі ($d < 1,5$ нм) стерично обмежують потрапляння аналіту всередину матеріалу та його взаємодію з закріпленим органічним реагентом. Перспективними для одержання чутливих елементів оптичних сенсорів є тонкі плівки на основі мезопоруватих матеріалів ($1,5 < d < 10$ нм), одержаних за золь-гель технологією, що мають необхідні характеристики. Перевагами даних матеріалів є термічна та механічна стійкість, відсутність схильності до фотодеградації, прозорість в ділянці вище 250 нм.

1.2. Основні фактори, що впливають на структурні характеристики золь-гель синтезованих сорбентів

Діаметр пор та структурованість є одними з основних факторів, що впливають на структурні характеристики золь-гель синтезованих сорбентів.

В основі полімеризації SiO_2 , так званого золь-гель процесу, лежать хімічні реакції гідролізу і конденсації. Особливість цього процесу полягає у створенні умов, коли згадані хімічні реакції протікають з порівняно малими швидкостями, які контролюються умовами синтезу: рН, температура, склад прекурсору (джерело SiO_2), і розчинника (спирти). Основними стадіями класичного золь-гель синтезу є: гідроліз алкоксиду силіцію і конденсація, що призводить до утворення структурованих силоксанових зв'язків Si-O-Si та виділення молекул води або спирту. Вплив основних компонентів для класичного синтезу золю: прекурсору, води, розчинників, каталізаторів (кислота, основа, солі) на властивості одержуваних матеріалів, вже детально досліджений [2,3]. Недоліком класичного підходу до полімеризації SiO_2 є те, що одержані плівки зазвичай є мікропористі. Класичний підхід є також менш контрольований, що призводить до формування неупорядкованих або слабкоупорядкованих структур сорбентів з широким розподілом пор за діаметром.

Збільшення діаметру пор та покращення структурованості золь-гель синтезованих матеріалів можна досягати трьома шляхами: (1) використання ПАР, що виступають у ролі структуруючих темплатів; (2) введенням під час синтезу агентів набухання та (3) варіюванням умов гідротермального синтезу [4]. Введення у золь молекул структуруючих темплатів ПАР є одним з найбільш ефективних підходів: це дозволяє контролювати та ефективно збільшувати діаметр пор синтезованих матеріалів, що значно покращує їх сорбційні властивості [2,5,6].

Слід відмітити, що на структурованість одержаного продукту може суттєво вплинути етап сушіння. Під час сушіння реакції конденсації в

частинках гелю продовжуються. Температура і швидкість нагрівання – ті чинники, які можуть змінити співвідношення між швидкістю процесів випаровування розчинника і реакцій конденсації і через це вплинути на структуру утвореного матеріалу. Сушка може проводитись як при кімнатній температурі, так і при нагріванні, що прискорює процес структурування матеріалу [2].

1.2.1. Золь-гель синтез у присутності структуруючих темплатів ПАР. Синтез сорбенту у присутності структуруючих темплатів – міцел ПАР дає можливість спрямовано керувати його поруватістю, а саме збільшувати робочу площу поверхні, що в свою чергу зменшить час встановлення рівноваги реакції та полегшить масообмін, збільшуючи кількість дифундованого до активних центрів аналіту [4,5].

Було показано, що ліотропі (амфіфільні) молекули ПАР при агрегації у водних розчинах утворюють рідкі кристали [7,8]. Рідкокристалічна структура є так званою мезоструктурою, а сорбенти, синтезовані у присутності таких фаз є мезоструктурованими. Формування необхідної рідкокристалічної матриці суттєво залежить від умов синтезу сорбенту. Так, під час синтезу увага приділяється всім факторам, що можуть впливати на результат: температура, концентрація ПАР, етап старіння, підхід до видалення ПАР, і звичайно, вплив самої молекули ПАР та її розміру. Для того, щоб виступати у ролі структуруючого агенту, мезофаза має певним чином взаємодіяти з прекурсором.

Розділяють два механізми взаємодій: іонний (S^+I , S^+XI^+) та неіонний (S^0I^0), де S – молекула ПАР, I – прекурсор, X^- – галоген. У результаті взаємодій мезофази з прекурсором можуть утворювати матеріали з трьома основними видами структур. Мезоструктуровані плівки, синтезовані кислотним гідролізом прекурсором у присутності катіонних ПАР (КПАР) (іонні взаємодії) мають сформовану гексагональну (типу MCM-41) [9], кубічну (типу MCM-48) [10,11] а також ламелярну (типу MCM-50) [12]

структури з діаметром пор $1,5\div 8$ нм та товщиною аморфних стінок $0,6\div 1,2$ нм. Утворення даних структур характерне при використанні як КПАР четвертинних амонійних солей, таких як цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ).

На сьогоднішній день для одержання сорбентів більш перспективним вбачається використання системи S^{0T^0} , де як неіонні ПАР (НПАР) виступають ефіри сорбітану та триблок сополімери. Так, відомо, що введення НПАР класу Tween на стадії золь-гель синтезу дозволяє одержувати матеріали з більшою сорбційною ємністю по відношенню до барвників у порівнянні з матеріалами, одержаними у присутності ЦТАБ, ймовірно за рахунок утворення пор більшого діаметру [13]. Детальніше про їх застосування як темплатів буде розглянуто у наступному розділі.

1.2.1.1. Застосування як темплатів НПАР та триблок сополімерів для одержання SiO_2 плівок. Вперше введення моноолеатів сорбітану – родини Tween (20, 40, 60 та 80) використали для золь-гель синтезу матеріалів у нейтральному рН. Даний вид НПАР має достатньо розгалужену структуру, що призводить до утворення в сорбентах пор більшого діаметру, ніж при використанні КПАР [14]. Так, синтезовані матеріали (MSU-X) характеризувались 3D сполученими порами-каналами з діаметром пор $2,0\div 5,8$ нм [15,16]. Проведення синтезу у кислому середовищі (HCl) дозволило зменшити час золь-гель синтезу, але не збільшити діаметр пор одержуваних плівок [17,18]. Недоліком даних матеріалів є низька кристалографічна симетрія, що збільшує час дифузії реагентів у пори матеріалів.

Перспективність триблок сополімерів (ТБС) ґрунтується на можливості одержувати матеріали з високою кристалографічною симетрією. Найбільш поширеними компонентами блоків є гідрофобні полімери типу полі(пропілен оксид) (ППО), полістирол (ПС), поліімід (ПІ) чи поліетилен (ПЕ) та гідрофільні полімери типу полі(етиленоксид) (ПЕО) та полі(акрилова

кислота) (ПАК). Одержувані матеріали мають аналогічну до МСМ-41 гексагональну, та аналогічну МСМ-48 кубічну мезоструктури, але зазвичай їм притаманний більший діаметр пор (до 15 нм) [19], що робить їх більш перспективними для сорбції великих молекул або вільного потрапляння у пори більшої кількості малих.

При застосуванні Pluronic P123 продуктами синтезу є високопористі матеріали з гексагональною упаковкою [19,20,21]. Як свідчать дані літератури, SBA-15 матеріали мають більш тонкі ($0,3 \div 0,6$ нм), у порівнянні з МСМ-41, але так само аморфні стінки пор [22]. Одержані матеріали є високо гідротермічно стабільними при нагріванні до 800°C [23] та у воді при 100°C [16].

Було показано, що збільшення молекулярної маси полімерів за рахунок використання молекул ТБС з різним ступенем полімеризації окремих блоків, забезпечує збільшення пор в одержуваних плівках [24]. Даний факт може бути викликаний закономірністю: збільшення молекулярної маси гідрофобного блоку – ПЕО сприяє збільшенню термодинамічного радіусу міцели, що у свою чергу збільшує параметри комірки та діаметр пор одержуваних матеріалів [25]. Діаметр міцел Pluronic F127 при концентраціях на рівні ККМ₁ складає ~ 24 нм [26], тоді як середній розмір міцели Tween 20 за аналогічних умов складає лише 8,5 нм [27]. Тому при використанні НПАР класу триблок сополімерів як структуруючих темплатів при синтезі золь-гель матеріалів можна очікувати утворення пор більшого діаметру.

Проте, неможна стверджувати про чітку відповідність розміру міцел ПАР у водному розчині та у золі при синтезі поруватих матеріалів. Так, при золь-гель синтезі з використанням кислотного гідролізу слід приймати до уваги той факт, що мінеральні кислоти (HCl , H_2SO_4) з концентрацією до 0,2 М сприяють зменшенню значення ККМ НПАР, викликане електrolітичним ефектом, що відповідно, може сприяти одержанню пор більшого діаметру.

Відомо, що ефективно видалення темплату ТБС типу Pluronic з матеріалів проводилось екстрагуванням розчином HNO_3 та HCl з подальшим

прогріванням матеріалів відповідно при 200 та 350°C [28,29]. При цьому, для видалення темплатів КПАР типу ЦТАБ та НПАР типу Tween 20 ефективно лише екстрагування розчином етанолу [30,9]. Отже, поєднання екстрагування розчинами мінеральних кислот та етанолу повинне забезпечувати максимальне вилучення темплатів ТБС та Tween 20, тривати мінімум часу і сприяти утворенню відтворюваних структурних характеристик матеріалів. У той же час використання КПАР, як структуруючих темплатів, може призводити до небажаних електростатичних взаємодій з компонентами матриці. Даний факт свідчить на користь використання НПАР під час синтезу.

Отже, найперспективнішими для використання у аналітичних цілях є мезопоруваті SiO₂ плівки з діаметром пор 2□d□10 нм, синтезовані у присутності ТБС, оскільки такі матеріали мають менший час встановлення сорбційної рівноваги, що полегшує доступ молекул аналітів до іонообмінних центрів у плівках.

1.2.1.2. Використання як темплатів суміші ПАР. Одним з перспективних, але мало описаних у літературі підходів, що дозволяє збільшувати розмір пор синтезованих матеріалів, є використання суміш ПАР при золь-гель синтезі. З літератури відомо, що суміш НПАР та іПАР у водних розчинах можуть формувати змішані міцели, що мають синергічні властивості [31]. В основі теорії про змішування полімерів в єдину фазу чи розділення лежить поняття про параметр розчинності Хільдебрандта [32]. Прогнозування базується на порівнянні цих параметрів: за умов коли різниця двох значень параметрів розчинності полімерів прямує до нуля, це означає, що молярні ентальпії випаровування аналогічні і міжмолекулярні сили, що утримують компоненти у рідкому або твердому стані схожі. Тобто сполуки будуть краще змішуватись одна в одній.

Вплив сумісної присутності ПАР на тип упорядкування мезоструктури та діаметр одержаних пор освітлений у літературі на прикладі КПАР.

Показано, що матеріали типу MCM-48, синтезовані у присутності суміші бівалентних амонійних КПАР Gemini мають майже аналогічну структуру та діаметр пор ($2,2 \div 2,5$ нм), що і при окремому введенні даних КПАР [33]. Натомість, було показано, що при використанні суміші ЦТАБ та алкіламіну (C_nNH_{2n+3} , де $n=8,10,12,14,16,18$) діаметр пор одержаних сорбентів є дещо більшим, але все одно склав лише 3,5 нм. При збільшенні вуглеводневого радикалу алкіламіну від $n=14$ до $n=18$ та при збільшенні мольного співвідношення ТЕОС:КПАР у золі від 0,012 до 0,12 спостерігався перехід від структури кубічного типу до ламелярного [34]. Оскільки ламелярна структура руйнується при видаленні темплатів ПАР, матеріали з даною структурою представляють менший інтерес для практичного використання. Було показано, що запобігти утворенню ламелярної структури при збільшенні довжини ланки полімеру, а також збільшити діаметр пор до $> 4,5$ нм можна за рахунок використання суміші C_m ТАБ ($m=20$) та бівалентного амонійного КПАР $C_{20}H_{41}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_3$ [35]. Отже, використання сумішей, де обидва ПАР є катіонним, призводить лише до незначного збільшення діаметру пор сорбенту.

Менш описане у літературі використання сумішей за участю НПАР. Показано, що використання суміші низькомолекулярних ТБС, а саме Brij 30 та Brij 30 (з молекулярною масою 362 та 711 г/моль відповідно) сприяло утворенню матеріалу, що характеризувався достатньо високою структурованістю, проте діаметр пор складав лише 3 нм [36]. У більшості відомих робіт було показано, що використання суміші ТБС з КПАР, а саме Pluronic 123 та ЦТАБ призводило до утворення сорбенту з бімодальною системою пор, що одночасно мав характеристики пор одного та іншого темплату [37]. Суттєвого збільшення діаметру пор матеріалів можна досягти введенням у золь комбінованих сумішей високомолекулярних ди- та три-блок сополімерів з ПАР, молекули яких утворюють міцели меншого діаметру (Pluronic P123 та ЦТАБ). Так, використанням ТБС типу Pluronic F127, що складається з поліетилен оксидних та поліпропіленоксидних блоків, а саме

$(\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_{70}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{OH}))$ ($M=12600$ г/моль) та KLE, що складається з поліетиленоксидних та гідрогенізованих полібутадієнових блоків, а саме $(\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_3)_{79}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{89}\text{OH}))$ ($M\approx 8780$ г/моль) та $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_3)_{320}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{568}\text{OH}$ ($M\approx 51900$ г/моль), а також SE, що складається з полістирол-*b*-етилен оксидних блоків досягли збільшення діаметру пор від 6 до 22 нм. Показано, що максимального ефекту збільшення пор можна досягти за рахунок використання ПАР з контрастними гідروفільно-гідрофобними характеристиками блоків сополімеру [38]. Проте при виборі НПАР також варто враховувати параметр розчинності.

Отже, перевагами золь-гель синтезованих матеріалів, синтезованих у присутності НПАР є можливість збільшувати діаметр пор сорбенту, а отже і концентрацію адсорбованих речовин у порах. Також одержані за таким підходом матеріали найбільш задовольняють всім поставленим вимогам до чутливих елементів оптичних сенсорів. Проте, у літературі відсутні дані про можливість одержання мезоструктурованих плівок з найбільшим розміром пор, що досягається при сумісному використанні лінійних високомолекулярних ТБС та розгалужених НПАР – класу Tween та подальшого їх застосування у аналітичній цілях.

1.3. Способи модифікації органічними реагентами золь-гель матеріалів на основі оксиду силіцію органічними реагентами

Для закріплення аналітичних реагентів на поверхні кремнеземної матриці використовують три основних прийоми [39, 40]:

- ковалентне прищеплення реагенту на поверхні [37, 41];
- нековалентна іммобілізація реагентів, яка, у свою чергу, включає: *імпрегнавання*, або просочення матриці розчином модифікатора та *іммобілізацію*, або закріплення реагенту на поверхні носія за рахунок фізичної адсорбції, дисперсійної, іонного обміну, диполь-дипольної

взаємодії, а також утворення водневих зв'язків за участю гідроксо-груп кремнеземної матриці та атома реагенту-модифікатора, який є донором електронів [38];

- метод золь-гель модифікування [4].

Одним з найбільш описаних у літературі методів, що дозволяє зменшити вимивання реагенту з пор матеріалу є його *ковалентне прищеплення*. Так, відомий метод закріплення барвника ксантенового ряду на мезопоруватому кремнеземі дозволяє одержувати сенсорний елемент для визначення лінійних аліфатичних амінів з $n = 7,8,9$ [42]. Перевагами сенсору на основі ковалентно модифікованого силікагелю є вибірковість, що досягається за рахунок певного діаметру пор та гідрофобності дослідженого кремнезему, а також стійкість поверхні матриці до вимивання іммобілізованого реагенту в розчин. Проте, до суттєвих недоліків методу варто віднести складність і трудомісткість стадій модифікації таких систем, а отже і відносно високу собівартість модифікованих сорбентів.

Метод золь-гель модифікування. Плівкові покриття, одержані за золь-гель технологією є одними із найбільш зручних у роботі матеріалів для створення чутливих елементів для сенсорів. Переваги даної технології ґрунтуються на простоті роботи, можливості варіювання сорбційних властивостей одержуваних сорбентів. Практично в усіх випадках при створенні сенсору найважливішим завданням є хімічне модифікування поверхні носія, що виконує роль чутливого елемента. Вирізняють два способи модифікації оксиду силіцію органічними реагентами за золь-гель технологією:

1) хімічне зв'язування аналітичних реагентів з основною масою геля за рахунок введення у склад реакційної суміші алкоксисиланів з певною функціональною групою – так звані Ормосили [43, 44];

2) інкапсуляція – фізичне захоплення аналітичних реагентів полімерною сіткою SiO_2 , що формується у процесі поліконденсації золю кремнієвої кислоти [45].

Перший тип матеріалів потребує застосування досить важкодоступних модифікаторів з алкоксисилільною групою, комерційний вибір яких є досить обмеженим.

За другим способом модифікації утримання іммобілізованих реагентів в об'ємі сорбенту обумовлене механічним захопленням молекул модифікатора у процесі формування сітчастої структури при гелеутворенні [46]. Було показано, що даний підхід дозволяє зберігати хімічні властивості реагенту та міцно утримує його у шарі сорбенту. Так, інкапсульований у матеріалі типу МСМ-41 ксантеновий барвник Рожамін 6Ж зберігає свої люмінесцентні властивості [47], а інкапсульований фталоціанін Цинку є стійким до вимивання [48].

Слід відмітити, що при модифікуванні сорбенту низькомолекулярними речовинами, такими як гліколева кислота, спостерігається їх вимивання з SiO_2 матриці, така сполука, як саліциловий альдегід занадто активно взаємодіє з компонентами золю і розкладається [49]. Підтвердження факту вимивання та розкладу сполук проводилось методами ІЧ-спектроскопії, МС та ЯМР.

Отже, перевагами такого методу закріплення молекул є збереження їх нативної структури, а, відповідно і хімічних властивостей. Більш міцному закріпленню у силікатній матриці сприяє вбудовання молекул великого розміру (полімерів та барвників).

1.4. Золь-гель матеріали на основі діоксиду силіцію і поліелектролітів

Здатність полімерів до іонного обміну, гідрофобних взаємодій та до утворення водневих зв'язків широко використовується у аналітичній практиці. Проте гідрофобність може виступати і недоліком таких матеріалів, обмежуючи адсорбцію полярних органічних сполук. Також полімерним матеріалам властива схильність до набухання, нерівномірна пористість і висока щільність, що ускладнює процес дифузії аналіту у матеріалі, невисока

механічна стійкість та наявність забарвлення у видимій області - суттєво ускладнюють процес детектування. Порошки SiO_2 , синтезовані за золь-гель технологією, у свою чергу, характеризуються більшою гідрофільністю, структурованістю, відповідно більш швидким масообміном, є хімічно і фізично стійкішими, проте недостатньо зручними у роботі та характеризується меншою сорбційною ємністю. Тому відомі полімерні плівки і порошкові золь-гель синтезовані матеріали часто не задовольняють встановленим вимогам до чутливих елементів оптичних сенсорів.

Більш перспективними для проведення сорбції можуть бути матеріали не на індивідуальній, а змішаній, або так званій гібридній основі. Гібридні матеріали здатні об'єднати переваги неорганічних матеріалів, такі як висока механічна стійкість і твердість з перевагами органічних – стійкістю до всідання і малу крихкість [1]. Введення в золь після завершення стадії гідролізу високомолекулярних органічних поліелектролітів (ПЕ) дозволить міцно закріпити їх та уникнути вимивання, що часто спостерігається для низькомолекулярних органічних реагентів [50].

Найбільше застосування у синтезі матеріалів для аналітичної практики ПЕ знайшли для електрохімічних методів аналізу [51]. Як аніонообмінники найчастіше використовують полімери, які містять четвертинний атом нітрогену, наприклад, полідиметилдіаліламоній хлорид (ПДМДА), хітозан, як катіонообмінники – декстрин, поліакрилову кислоту, полісульфо кислоти, наприклад, полістиролсульфо кислоту – ПССК, полівінілсульфо кислоту – ПВСК [52,53,54,55].

У літературі присутні декілька повідомлень про перспективність використання ПЕ і для оптичних методів, а саме для створення чутливих елементів оптичних сенсорів [56,57]. На прикладі ПДМДА показана перспективність використання гібридних матеріалів з діаметром пор < 2 та 5 нм для сорбції кислотних барвників. Було показано, що адсорбційна здатність таких матеріалів зростає при збільшенні діаметру пор матеріалів, що свідчить про полегшення доступності аналітів до іонообмінних центрів ПЕ [58]. У

роботі [59] продемонстровано, що сорбція негативно заряджених барвників матеріалами, модифікованими ПДМДА значно вища у порівнянні з сорбцією нейтрально та позитивно заряджених барвників. Одержані дані вказують про високий внесок функціональної групи ПЕ на інтенсивність сорбції.

Показано, що використання ПЕ також покращує стійкість барвників у порах сорбенту до вимивання водою. Відомо, що рН сенсор на основі декстрину, іммобілізованого у золь-гель плівку з закріпленим флуоресцеїном має значно кращі аналітичні характеристики у порівнянні з рН сенсором з фізично закріпленням флуоресцеїном [53, 60].

Відомо, що дані гібридні матеріали зберігають хімічну активність закріплених реагентів. Так у роботі [61] показано, що плівки, синтезовані у присутності хітозану вступали у реакцію з протеїнами, фосфоліпідами і жирними кислотами на поверхні клітини бактерії.

Утворення стійких до вимивання золь-гель модифікованих плівок, що характеризувались достатньою прозорістю у видимій області, спостерігали при синтезі у присутності аніонного полімеру ПССК. Міцне утримування обумовлене тим, що при рН синтезу 1,25-2,0 сильна кислотна сульфонатна група ПССК дисоціює, внаслідок чого відбувається електростатичне відштовхування між полімерними ланцюгами, що запобігає утворенню полімерних агрегатів, що легко вимиваються [62]. Продемонстровано, що введення у золь під час синтезу ПССК дозволяє одержати плівки з міцно закріпленим та хімічно активним $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [63]. Використання полівінілсульфокислоти (ПВСК) призводило до значного покращення сорбції на золь-гель плівках основного барвника родаміну 6Ж та комплексів Fe(II) і Zn(II) з 1,10-фенантроліном [13]. Проте недоліком такого матеріалу була значна мутність, зменшення якої можливо досягти використанням суміші ПЕ з різною гідрофобністю мономерних ланок. Так було показано, що використання суміші ПВСК та ПССК у золі сприяє покращенню сорбції аденіну на синтезованих на SiO_2 плівках [64].

Отже, крім забезпечення вибіркової адсорбції, обмовлене присвоєнням додаткового заряду сорбенту, органічні молекули-поліелектроліти здатні надавати таким гібридним матеріалам механічної стійкості та дозволяють зберігати хімічну активність, що особливо важливо для тонких плівкових покриттів. Використання гібридних матеріалів на основі SiO_2 та ПЕ, що мають іонообмінні властивості є перспективним при одержанні чутливих елементів оптичних сенсорів. Проте відсутні загальні рекомендації відносно вибору поліелектроліту: його ліпофільно-ліофільної природи, оптимальної концентрації у золі для одержання плівок. Недостатньо висвітлено у літературі використання катіонообмінних ПЕ, що містять у своєму складі сульфонатні групи для СФ методів визначення. Крім того, немає достатньо відомостей про використання сумішей поліелектролітів, як модифікаторів.

1.5. Застосування золь-гель модифікованих матеріалів як чутливих елементів оптичних сенсорів

На сьогоднішній день у літературі найбільш освітлено наступні напрямки застосування золь-гель модифікованих плівкових покриттів як оптичних сенсорів: визначення рН розчинів; визначення газів; катіонів металів; неорганічних аніонів. Найменш дослідженим, оскільки потребує використовувати більше можливостей даних матеріалів, але тим, що вимагає особливої уваги, є напрямок з експресного визначення органічних сполук [65, 1].

Сенсори для визначення органічних речовин зазвичай одержують на основі силікагелів що містять прищеплений алкільний радикал (силікагель C_{18}). Робота даних сенсорів ґрунтується на реєстрації власного поглинання/люмінесценції визначуваних молекул. Так, відомі методики високочутливого визначення антиоксидантів (н-пропіл галлат ($\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ нм}$) [66], фармацевтичних продуктів (ацетилсаліцилова кислота $\lambda_{\text{max}} = 297 \text{ нм}$,

кофеїн, парацетамол [67]). За власною люмінесценцією визначають пестициди беноміл ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}=235/306$) та карбендіазім ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}=293/398$ нм) [68].

Більш конструктивно складними, проте більш чутливими та селективними є сенсори, робота яких ґрунтується на визначенні продуктів дериватизації органічних молекул, наприклад, комплексоутворення або окиснення-відновлення, що може супроводжуватися як збільшенням, так і зменшення аналітичного сигналу. Так, визначення сумми первинних амінів ґрунтується на утворенні піридинієвої солі при їх взаємодії з закріпленим на поверхні сорбенту 4-(4-амінофеніл)-2,6-дифенілпірилієм, що супроводжується значним зсувом λ_{ex} [69].

В окрему групу виділяють матеріали із закріпленими ферментами. Хемілюмінесцентне визначення деяких органічних сполук, таких як холестерол (5-0,1 мг/л) [70] та глюкоза (3,5-70 μ моль/л) [71], що ґрунтується на ферментативних реакціях у матриці, є вибіркоким і дозволяє сягати високої чутливості. Однак, визначення сполук за допомогою таких сенсорів вимагає особливої уваги до вибору компонентів вихідного золью для запобігання денатурацію білку. Також для зберігання таких матеріалів висувуються чіткі температурні умови зберігання.

Більш детально застосування золь-гель модифікованих матеріалів як чутливих елементів оптичних та люмінесцентних сенсорів наведено у таблиці 1.

Таблиця 1.1

**Деякі приклади застосування золь-гель модифікованих матеріалів
як чутливих елементів оптичних та люмінесцентних сенсорів**

Аналіт	Модифікатор	Метод визн	Діап. визн. конц. моль/л	Л- ра
Гідразин	4-N,N-диметиламіно- бензальдегід	СФ	$1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	72
Галогенід-іони (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)	йодид n-додецил-6- метоксихінолін	ГасЛюм	МВ (Cl ⁻ , Br ⁻) $7,5 \cdot 10^{-3}$ МВ (I ⁻) $5 \cdot 10^{-4}$	73
H ₂ O ₂	мелдоловий блакитний	СФ	$1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	74
Кисень	Ru(bpy) ₃ ²⁺	ГасЛюм	МВ $5 \cdot 10^{-4}$	75
Hg (II)	5,10,15,20 тетрафеніл- порфінтетра сульфок-та	СФ	$1,7 \cdot 10^{-8}$ - $2,5 \cdot 10^{-7}$	76
Zn(II)	ПАР	СФ	$8 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-4}$	77
Pb(II)	ксиленоловий оранжевий	СФ	$1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	78
Доксорубіцин	4-(N,N-діоктил)аміно-7- нітробенз-2-окса-1,3-діазол	ГасЛюм	МВ $1 \cdot 10^{-7}$	79
Параоксон	Ni-порфіриновий комплекс	Люм	МВ 20 мг/л	80
Гістамін	пірилієвий барвник	СФ	$5 \cdot 10^{-4}$	81
Додеканоат, Олеат	7-(N'-бутилсечовина)-1- метил-3H-феноксазин-3-он	Люм	до $1 \cdot 10^{-5}$	82
Допамін, Глюкозамін	о-фталевий гемітоацетель	Люм	$3 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$ - $6 \cdot 10^{-3}$	83
1-тимідин	2,6-діамінопіридин	ГасЛюм	$1 \cdot 10^{-6}$	84
L-лактат (+НАДФ)	лактат дегідрогеназа	СФ/ Люм	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	85

Примітки: ГасЛюм - Гасіння люмінесценції.

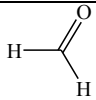
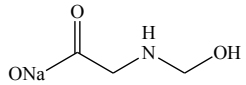
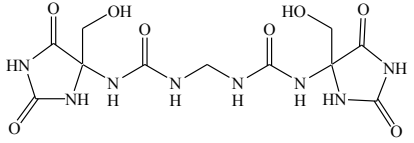
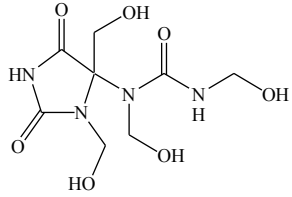
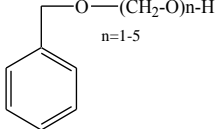

Аналіз приведеної таблиці свідчить про надзвичайну перспективність введення органічного реагенту у силікатну матрицю для розробки безреагентних методик визначення мікрокількостей органічних, а також і неорганічних сполук. Проте використання таких матеріалів для визначення органічних молекул, а саме антимікробних препаратів, мало розкрито у літературі.

1.6. Основні хімічні і фізико-хімічні методи визначення антимікробних препаратів

1.6.1. Визначення формальдегіду. Формальдегід широко застосовується у різних галузях промисловості: при виготовленні пластмас, штучних волокон, деревостружкових матеріалів. Відомо, що водний розчин формальдегіду – формалін здатен денатурувати білки. Тому формальдегід, та речовини, які його генерують при розкладанні, знайшли широке застосування у косметичній промисловості як антибактеріальні препарати та консерванти. Максимально допустима концентрація формальдегіду в косметичних продуктах складає 0,2% (мас.), що відповідає 0,066 моль/л. При виробництві лікарських препаратів, засоби, що містять до 0,5% формальдегіду, використовуються для зниження потовиділення. При цьому негативний вплив формальдегіду на здоров'я людини є не менш значущим: він здатен викликати алергічні реакції, негативно впливати на центральну нервову систему, а також є можливим мутагеном та канцерогеном [86]. Через здатність виділяти формальдегід, Науковим комітетом з якості косметичних та нехарчових продуктів затверджений список речовин, щодо яких існують обмеження у застосуванні як консервантів у косметичній промисловості (табл. 1.2.) [87].

Таблиця 1.2

Речовини, щодо яких існують обмеження у застосуванні як консервантів у косметичній промисловості

Назва консерванту	Макс. допустима конц.,%	Еквівалентна к-сть CH_2O , %	Формула речовини
Формальдегід	0,2	-	
Натрію гідроксиметил-гліцинат	0,5	0,118	
Гермаль 115	0,6	0,186	
Гермаль II (Діазолідинсечовиа)	0,5	0,215	
Бензилгеміформаль	0,15	0,044	
Бронопол (Onyxide 500)	0,1	-	

Як видно з таблиці, у результаті розкладу, дані консерванти можуть виділяти еквівалентну кількість CH_2O у концентраціях, вищих за допустимі норми вільного CH_2O , тому визначення його у косметичних миючих засобах вбачається актуальною аналітичною задачею. В наш час доступні різноманітні методи визначення CH_2O . Одним з найбільш надійних і точних способів визначення малих кількостей CH_2O у водних і водно-органічних середовищах є полярографічний метод. Потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ (при використанні каломельного електроду порівняння) дорівнює $-1,63$ В. При рН 12,7 $E_{1/2} = -1,46$ В. Визначенню не заважають метанол, етанол та інші спирти. Ацетальдегід та вищі альдегіди відновлюються при вищих потенціалах. В

деяких випадках зручніше використовувати не сам CH_2O , а його полярографічно активні похідні: наприклад, визначення CH_2O у вигляді гідразону в водному розчині в присутності сірчаної кислоти, *n*-діоксану і 4,4-диметил-1,3діоксану. Незважаючи на високу вибірковість, нижня межа визначення CH_2O таким методом невисока і складає $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Проте найбільш значним недоліком даного методу є висока токсичність ртуті і необхідністю проведення визначення у спеціально обладнаних лабораторних умовах [88].

Проводять визначення CH_2O також методом газової хроматографії. У цьому методі використовується здатність CH_2O випаровуватись при нагріванні при 102-110 °С у струмі інертного газу. Даний підхід до аналізу ускладнюється тим, що речовина характеризується високою хімічною активністю. Для усунення методичних труднощів з визначенням формальдегіду останній в деяких випадках переводять в інші сполуки, більш зручні для хроматографування. Наприклад, дією етанолу в присутності *n*-толуолсульфокислоти перетворюють CH_2O в ацеталь. З використанням полуменево-іонізаційного детектору знаходять відносний склад формальдегіду. Основним недоліком методу є недостатня відтворюваність як площ, так і форм піків. Результати аналізу залежать від розміру проби, співвідношення компонентів [81].

Серед найбільш чутливих кількісних методів визначення CH_2O у водних розчинах можна виділити СФ і люмінесцентні (Люм), що ґрунтуються на реакціях дериватизації та окиснення-відновлення органічних реагентів з подальшим детектуванням продуктів реакції. Класичною є методика СФ визначення формальдегіду, що ґрунтується на окисненні фенілгідразину за допомогою $\text{K}_3[(\text{FeCN})_6]$ з подальшим визначенням продукту конденсації гідразону з CH_2O . Метод є достатньо чутливим ($\text{МВ}=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л), і використовувався для визначення CH_2O у шампунях [89], однак його виконання трудомістке, а дериватизація триває 50-60 хв [90].

Також токсичність одержаного продукту – похідного гідразину, не задовільняє сучасним вимогам щодо екобезпечності аналізу.

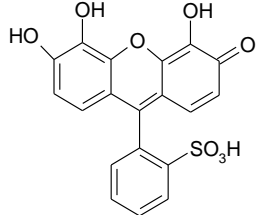
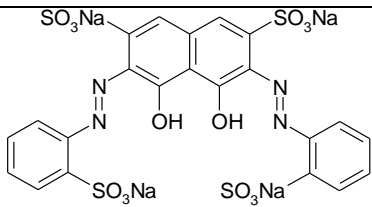
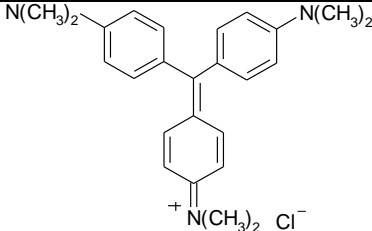
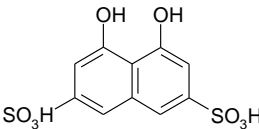
Найбільш експресними (1,5-3 хв) і високочутливими ($MВ < 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л) є хемілюмінесцентні методи. Так, відомі методи з використанням галової кислоти [91], ацетоацетаніліду [92] і люцігеніну [93]. Проте недоліком хемілюмінесцентних методик визначення CH_2O є їх недостатня вибірковість, необхідність реагентів високої чистоти, а також необхідність спеціального ХЛ обладнання.

Класичною люмінесцентною є методика з використанням триптофану, що взаємодіє з CH_2O при у присутності сульфатної кислоти та солей феруму, нікелю або кобальту [94]. Методика дозволяє визначити до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л цієї речовини в тому числі в натуральних і оброблених продуктах харчування. Ферментативне визначення CH_2O зазвичай ґрунтується на його окисненні нікотинамід аденін динуклеотидом (НАД) та відновленні НАД до люмінесцентної форми. Дана реакція характеризується високою чутливістю, швидкістю та може бути автоматизована [95], проте, як і реакція з використанням триптофану, потребує використання значної кількості дорогого реагенту.

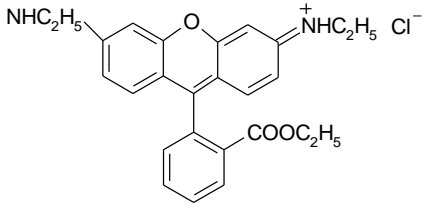
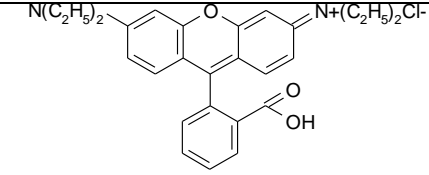
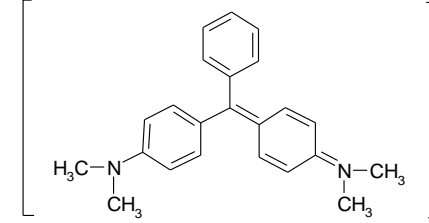
Не менш експресними, але простішими, доступішими, а разом з тим, досить вибірковими є СФ та Люм методи визначення, що ґрунтуються на реакції окиснення-відновлення забарвлених органічних сполук. В основі методів покладена реакція окиснення барвників, що прискорюється уприсутності CH_2O . Як аналітичний сигнал використовують зменшення/збільшення оптичної густини/люмінесценції барвника.

Таблиця 1.3.

Порівняльна характеристика спектрофотометричних та люмінесцентних методів визначення формальдегіду, що ґрунтуються на реакціях окиснення-відновлення

Реагент	Структурна формула	Метод визн.	Визн. конц. моль/л	Заваж. вплив комп. матриці (еквів.конц.)	$\Delta S, \%$	Об'єкти дослідження	Л-ра
Пірогалоловий червоний		СФ	$1,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,3 \cdot 10^{-3}$	не заважає	3,9	річкова вода, шампунь, меламін формальдегідна смола	[96]
Сульфоназо III		СФ	$1,7 \cdot 10^{-7}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$	не заважає	1,3	смола	[97]
Кристалічний фіолетовий		СФ	$MV = 3 \cdot 10^{-6}$	SCN ⁻ , NO ²⁻	2,1	повітря	[98]
Хромотропова кислота		СФ	$1,7 \cdot 10^{-6}$ - $3,3 \cdot 10^{-5}$	-	-	проточна вода	[90]

Продовження таблиці 1.3

Реагент	Структурна формула	Метод визн.	Визн. конц. моль/л	Заваж. вплив комп. матриці (еквів.конц.)	ΔS , %	Об'єкти дослідження	Л-ра
Родамін 6Ж		СФ	МВ= $1,7 \cdot 10^{-6}$	-	1,97	мод р-н	[99]
		ХЛ	$2,7 \cdot 10^{-5}$ - $6,7 \cdot 10^{-3}$	S^{2-} SO_3^{2-}	3	повітря	[100]
Родамін В		СФ	$3,3 \cdot 10^{-7}$ - $3,3 \cdot 10^{-6}$	-	1,9	їжа	[101]
Малахітовий зелений		СФ	$4,7 \cdot 10^{-7}$ - $2,4 \cdot 10^{-5}$	не заважає	1,2	пром. і проточна води, ф-ф гуми	[102]

Примітки: СФ-спектрофотометричний; ХЛ-хемілюмінісцентний. Як окисник в усіх системах використовували $KBrO_3$ для малахітового зеленого – сульфат натрію; ΔS – відносне стандартне відхилення; МВ – межа визначення; ф-ф – фенол-формальдегідний; - – не відомо.

1.6.2. Визначення тетрацикліну. Тетрациклін (Тц) (рис 1.1.) на сьогоднішній день є одним з найбільш комерційно доступних препаратів ряду тетрациклінів. Оскільки дана речовина є антимікробним препаратом, її широко використовують у ветеринарії, додаючи у корм тварин з метою запобігання та лікування хвороб.

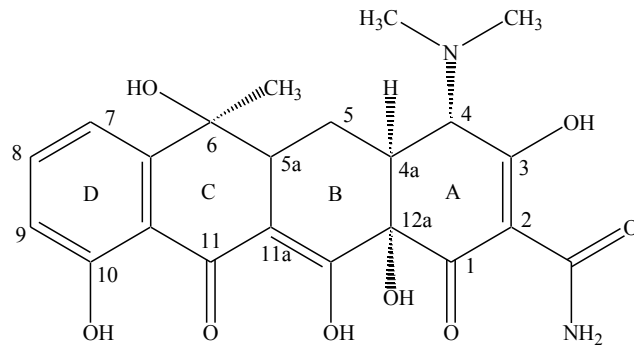


Рис. 1.1. Структурна формула тетрацикліну

Рекомендований рівень залишків антибіотику у харчових продуктах тваринного походження, а саме, у молоці є досить низьким і складає 0,1 мг/л, що еквівалентно $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л [103]. Тому розробка високочутливих та експресних методів визначення даного препарату є важливим аналітичним завданням. У міжнародній фармакопеї для кількісного визначення Тц рекомендують використовувати неводне титрування та бактеріологічний метод [104, 105], проте титрування не відповідає вимогам по ГДК у харчових продуктах, а бактеріологічний передбачає використання специфічних умов та реагентів, недоступних кожній аналітичній лабораторії.

На сьогоднішній день для визначення Тц у продуктах харчування застосовуються різні підходи. Методи, в яких визначення даного препарату ґрунтується на його індивідуальних фізико-хімічних властивостях: планарна тонкошарова хроматографія [106] капілярна хроматографія [107], капілярний електрофорез [108], вискоефективна рідинна хроматографія [109,110,111,112]. ВЕРХ з діодно-матричним, а особливо з тандемним мас-спектроскопічним детекторами [113] характеризується достатню чутливістю для визначення Тц в різних харчових продуктах, але потребує використання

дорого обладнання. Тонкошарова хроматографія має значно меншу чутливість ($MВ=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) і частіше використовується для ідентифікації антибіотику та аналізу більш простих об'єктів – лікарських засобів, кормів для тварин.

Через наявність у своїй структурі хімічно активних β -дикетоних та аміно-спиртових груп, дикарбонільних систем, для визначення Тц можуть бути використані методи, що ґрунтуються на визначенні продуктів реакції Тц з металами [114] та іншими сполуками. Відомі хемілюмінесцентні методи визначення Тц, що ґрунтуються на його каталізуючих [115] та інгібуючих властивостях [116]. При цьому, достатньо висока чутливість аналізу ($MВ < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) досягається шляхом трудомісткої пробопідготовки зразка до хемілюмінесцентного аналізу. Також відомий метод визначення Тц у молоці з використанням плазмонно-резонансної спектроскопії, що ґрунтується на визначенні продукту йодування Тц на поверхні ноночастинок Au у розчині [117]. Але недостатня чутливість для визначення на рівні ГДК ($MВ=2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) та рідкісність приладу обмежує використання такого методу. У літературі повідомляється про полярографічне визначення антибіотику у вигляді комплексних сполук з Cu(II), Cd(II), Pb(II) та UO₂(II) [118], але використання його обмежується високою токсичністю ртуті.

Високочутливим, екобезпечним, експресним і більш доступним є Люм метод визначення Тц, що ґрунтується як на люмінесценції самої молекули антибіотику [119], так і на його здатності сенсibilізувати люмінесценцію іонів рідкісноземельних елементів, зокрема Eu (III) [119, 119, 120, 121]. Молекула Тц може виступати в ролі бідентатною ліганду, утворюючи шестичленні халатні цикли з Eu (III), що значно підвищує чутливість визначення Тц до рівня ГДК у молоці, в порівнянні з його прямим визначенням [120]. Так, чутливість такої методики визначення Тц у молоці складає $4,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л [122]. Завдяки великому стоксовому зсуву, вузькій смузі емісії і тривалому часу життя 4f-люмінесценції даний метод також дозволяє елімінувати вплив матриці біооб'єктів [124]. Таким чином,

використання комплексоутворюючих властивостей Тц при його Люм визначенні є більш перспективним у порівнянні з його прямим визначенням. Відомо, що у комплексі Eu-Тц складу 1:1 координаційна сфера Eu(III) залишається ненасиченою. Підвищити чутливість визначення Тц у вигляді комплексної сполуки з Eu(III) у розчинах можна її насиченням шляхом введення другого ліганду. Так, найбільш дослідженою системою з другим лігандом є система з H_2O_2 [123,124], оскільки інтенсивність люмінесценції Eu-Тц у його присутності зростає у середньому в 15 разів. Використання як другого ліганду полідентатних лігандів, а саме карбонових оксікислот, що може координуватися до іону Eu(III) за карбоксильною та гідроксильною групами, може призводити до більш ефективного витіснення молекул води з внутрішньої сфери комплексу Eu-Тц [125,126].

Визначення Тц за допомогою оптичних сенсорів є галуззю оптичних методів аналізу, що найбільш стрімко розвивається (табл. 1.4). Використання твердофазних реагентів, а саме модифікованих кремнеземів або полімерів може бути з успіхом покладено в основу одержання чутливих елементів сенсорів для експресного визначення даного антимікробного препарату.

Таблиця 1.4

Порівняльна характеристика методів визначення тетрацикліну з використанням оптичних сенсорів

Реагент	Метод визн.	Час реакції	Сенсорна основа	Об'єкт	$S_r, \%$	Визн.конц., моль/л	Л-ра
Палочка Ешеріха	біолюм	90 хв	-	м'ясо, молоко, мед	-	$>2 \cdot 10^{-7}$	[127, 128, 129]
Антрацен	Гас Люм	30 с	полімер	сеча, таблетки	0,5	$2 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-4}$	[130]

<i>Продовження таблиці 1.4</i>							
Реагент	Метод визн.	Час реакції	Сенсорна основа	Об'єкт	S _r , %	Визн. конц., моль/л	Л-ра
Похідне бензокса- золу	Гас Люм	30 с	полімер	Мод. р-н	1,7- 4,7	$7 \cdot 10^{-7}$ - $9 \cdot 10^{-5}$ МВ= $1 \cdot 10^{-7}$	[131]
CH ₃ OH	ХЛ	60+8 хв	картридж +полімер	прир.во да	<5	$3,0 \cdot 10^{-7}$ - $1,2 \cdot 10^{-5}$	[132]
Fe(III)	СФ	-	СГ КСМГ	біолог. рід.	-	-	[133]

Примітки: 1,4-біс(5,5'-диметилбензоксазол-1',3'-ил-2')бензен; біолом – біоломінесценція; ГасЛюм – гасіння люмінесценції; біолог. рід. – біологічні рідини.

Як видно із таблиці, сенсори на основі полімерної матриці характеризуються достатньою чутливістю для визначення Тц у харчових продуктах на рівні ГДК. Сенсори, робота яких ґрунтується на реєструванні зменшення люмінесценції характеризуються коротким часом відгуку (30 с), але для деяких з них не проводились можливість визначення у біологічних матрицях [131], а інший одержують через складний етап ковалентної іммобілізації реагенту [130]. Досить тривалим періодом проходження реакції характеризуються біо- та люмінесцентні сенсори. Так, для визначення Тц у воді на вказаному рівні концентрацій з використанням картриджу з CH₃OH, необхідний об'єм проби складає 0,5 л, а час концентрування – 1 год. При визначенні у більш складних матрицях, що потребують додаткової пробопідготовки, даний метод не задовольнить вимогам експресності, що пред'являються до сенсорів. Скоріше за все, недоліки хімічних методів, послугували причиною високої популярності біо-сенсорів, проте при їх

використанні існують незручності, пов'язані з необхідністю спеціальних умов зберігання.

1.7. Висновки до розділу 1

Аналіз даних літератури показав, що найбільш перспективними для одержання чутливих елементів оптичних сенсорів є сорбенти у вигляді тонких плівок. Для відповідності плівкових покриттів поставленій цілі необхідне забезпечення їхньої стійкості та відтворюваності їх сорбційних і оптичних характеристик. Для уніфікації умов одержання плівок перспективними підходами є нанесення золю на підложки за допомогою мікроцентрифуги та прогрівання одержаних плівок перед детемплатуванням. Проте у літературі немає вказівок на основні параметри, які можуть бути використані в даних підходах та їх вплив на характеристики одержуваних матеріалів.

Перспективними у ролі чутливих елементів оптичних сенсорів є плівки на основі мезопоруватих матеріалів, одержаних за золь-гель технологією. Перевагами таких матеріалів є можливість керувати діаметром пор сорбенту, а отже і збільшувати концентрацію адсорбованих речовин у порах. Новим підходом до збільшення діаметру пор матеріалів >6 нм є введенням у золь сумішей НПАР, найбільш перспективними з яких є лінійні високомолекулярні триблок сополімери типу Pluronic. Проте, у літературі відсутні дані про можливості одержання мезопоруватих, структурованих плівок при сумісному використанні НПАР лінійного та розгалуженого типу.

Використання сульфонатних поліелектролітів у процесі золь-гель синтезу дозволить одержати гібридні неорганічно-органічні плівки з іонообмінними властивостями та покращить їх сорбційну ємність по відношенню до катіонних сполук. Проте, у літературі не розкритий вплив їхньої природи і концентрації у золі на сорбційні характеристики та адгезію плівок до підложки.

Сорбційне модифікування гібридних плівок органічними реагентами та іонами металів дозволить продемонструвати широкі можливості їх аналітичного використання для визначення органічних молекул різних класів. Для визначення антибактеріальних препаратів - CH_2O і Тц у багатокомпонентних матрицях найбільш перспективними методами є спектрофотометрія та люмінесценція. Для визначення CH_2O перспективно використовувати методики, що ґрунтуються на його прискорюючому впливі на реакції окиснення-відновлення органічних барвників. Для визначення Тц більш перспективним є люмінесцентний метод, що ґрунтуються на його комплексоутворюючих властивостях з Eu(III) . Для кількісного, експресного та безреагентного визначення даних антимікробних препаратів зручним підходом є використання сенсорів. Однак, запропоновані у літературі ферментні сенсори можуть бути нестійкі при зберіганні, а інші види сенсорів не застосовувались для визначення у багатокомпонентних матрицях, або потребують для цього тривалої пробопідготовки. Також відомі сенсори мають такі недоліки, як вимивання реагенту з матриці, що унеможлює їх застосування для аналізу водних розчинів. Вирішення цих проблем вбачається у міцному закріпленні аналітичних реагентів у SiO_2 -плівці.

Визначення CH_2O за допомогою реагентів, закріплених у плівці, дозволить розробити експресні та зручні у використанні методики. Визначення Тц за допомогою плівок, модифікованих іонами Eu(III) , дозволить підвищити чутливість його люмінесцентного визначення. Перспективним для підвищення чутливості може бути використання карбонових оксікислот як другого ліганду.

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

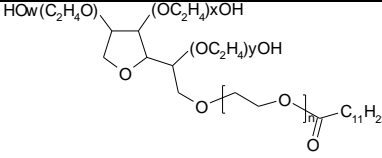
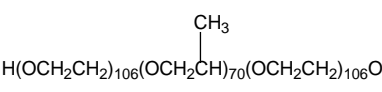
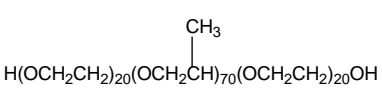
2.1. Використані реагенти

2.1.1. Реагенти, що використовували для золь-гель синтезу. Для синтезу золю діоксиду силіцію як прекурсор використовували тетраетоксисилан (ТЕОС) (Sigma-Aldrich), етиловий спирт 99% (Sigma-Aldrich), водний розчин 0,1 моль/л HCl (о.с.ч.), тридистильовану воду, яку одержували трьох стадійною перегонкою як описано в [134].

У роботі були використовані наступні неіонні поверхнево-активні речовини: – Tween 20 (Merck), Pluronic F127 (Sigma-Aldrich), Pluronic 123, (Sigma-Aldrich). Характеристики НПАР наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Деякі характеристики поверхнево-активних речовин, використаних в роботі

Назва	Структурна формула	М.м, Г/МОЛЬ	ККМ ₁ , МОЛЬ/Л	d _{міц.} , НМ*
Tween 20 (поліоксиетилен сорбітан монолаурат)	 $x+y+w+n=21-22$	1227,5	$6,0 \cdot 10^{-5}$ [135]	8,5 [29, 136]
PluronicF127 (полі(етиленгліколь)- полі(пропіленгліколь)- полі(етиленгліколь))		12600	$5,1 \cdot 10^{-6}$ [137]	21,6 [138] 24,8 [6,139]
Pluronic 123 (полі(етиленгліколь)- полі(пропіленгліколь)- полі(етиленгліколь))		5800	-	-

Примітки: * діаметр сферичної міцели при $\omega_{\text{НПАР}} = 10\%$.

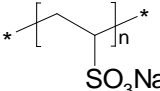
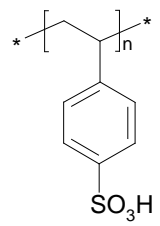
Для синтезу плівок на основі SiO₂ і ПЕ як структуруючі темплати були використані НПАР, оскільки, як зазначено в огляді літератури (підрозділ 1.2,

стор. 21-22), введення даного типу ПАР забезпечує одержання матеріалів з впорядкованою структурою та найбільшим діаметром пор, доступних для проникнення великих за розмірами молекули аналітів. Tween 20 був обраний як НПАР, що має розгалужену будову і раніше використовувався для синтезу золь-гель плівок [13]. Очікується, що введення у золь ТБС типу Pluronic, які характеризуються більшою молекулярною масою і, відповідно, втричі більшим розміром міцел, ніж Tween 20, може сприяти після видалення темплатів утворенню у синтезованих плівках пор більшого діаметру.

Як сульфонатні ПЕ в роботі використовували відомі комерційні ПЕ полівінілсульфоокислоту (ПВСК) в Na^+ -формі (25% водний розчин, Sigma-Aldrich) і полістиролсульфоокислоту (ПССК) (Sigma-Aldrich), що забезпечують одержання стіких плівок, що утримують протилежно заряджені молекули за рахунок наявності у будові сильних електроноакцепторних груп. Введення ПЕ, які містять атоми кисню, що здатні утворювати водневі зв'язки з ОН групами золь-гель матриці, може підвищити механічну стійкість синтезованого покриття. Формули ПЕ, що відрізняються за гідрофобністю елементарної ланки, приведені у таблиці 2.2. Варіювання різних співвідношень таких ПЕ при синтезі гібридних плівок дозволить одержати плівкові покриття, що мають максимальну спорідненість до аналіту.

Таблиця 2.2

Поліелектроліти, використані в роботі

Назва	Структурна формула	Mr, г/моль
Натрієва сіль полівінілсульфоокислота		25% водний розчин
Полістиролсульфоокислота		≈70000

Оскільки Na^+ -сіль ПВСК при змішуванні з зоєм призводить до миттєвого утворення осаду, перед роботою розчин ПЕ переводили в H^+ -форму, пропускаючи 25% розчин Na^+ - солі ПВСК через іонообмінну колонку з катіонітом КУ-2 в H^+ -формі [13]. Робочий розчин 4% ПВСК готували розбавленням 25% розчину тридистильованою водою. Робочий розчин 5% ПССК готували розчиненням точної наважки препарату у тридистильованій воді.

2.1.2. Реагенти, що використовували для спектрофотометричних та люмінесцентних вимірювань. Всі реактиви для приготування розчинів були кваліфікації х.ч. або ч.д.а. Вихідні розчини готували розчиненням точних наважок у воді. Розчини з меншими концентраціями готували розбавленням вихідних розчинів водою. В роботі використовували тридистильовану воду.

Для оптимізації умов одержання та модифікування ГП як маркерні сполуки використовували барвники основного типу, що мають спорідненість до катіонообмінних ПЕ. Досліджували серію барвників ціанінового класу - N,N' -дикарбоксіалкіл-тіакарбоціанінів $n=2$ (реагент 1), $n=4$ (реагент 2) та діоксіязафосфоканове похідне N,N' -дикарбоксіалкілтіакарбоціаніну (Ціан), синтезовані в університеті імені Поля Сабать'є у Франції [140]. Більш детально характеристики реагентів наведені у розділі 3.1. Вибір саме цих реагентів був обумовлений низкою причин: водний розчин барвників характеризується високим молярним коефіцієнтом поглинання, що дозволяє вимірювати оптичну густину плівок, які містять незначні кількості реагенту на поверхні; барвники мають позитивний заряд та не змінюють максимум поглинання у широкому діапазоні рН; барвники мають розгалужену, але достатньо гідрофільну, порівняно з іншими ціаніновими барвниками будову.

Для дослідження сорбційно-СФ характеристик ГП використовували катіонні барвники ціанінового, діарилметанового, ді- та тріаміно-тріарилметанового, ксантенового, оксазинового та акридинового класів.

Більш детально характеристики барвників реагентів наведені у розділі 4.2. При розробці аналітичної методики малахітовий зелений (МЗ) використовували кваліфікації для мікроскопії (Sigma-Aldrich).

Катіонні барвники містять амонійні групи, схильні до легкого окиснення. Також вони характеризуються високими молярними коефіцієнтами поглинання, завдяки чому використовуються для СФ та Люм визначення окисників і речовин, що прискорюють процес окиснення у водних розчинах [141]. Тому саме основні барвники були обрані нами для подальших досліджень на поверхні ГП. Варіювання умов окиснення дозволить розробити чутливі та селективні методики визначення CH_2O . На поверхні тонких ГП такі системи майже не досліджувалися. Як вихідні використовували $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчини барвників.

При виборі окисника керувались такими вимогами до них, як достатня стійкість у водних розчинах, високий окисно-відновний потенціал та значне прискорення реакції у присутності CH_2O , відсутність власного поглинання у видимій ділянці спектру. На основі цих вимог, у роботі вивчали вплив кисневмісних окисників, а саме, KBrO_3 , KIO_3 , NaNO_2 , H_2O_2 . Як вихідні використовували 0,1 моль/л водні розчини препаратів. Робочий розчин H_2O_2 готували розведенням вихідного у день експерименту та стандартизували титриметрично за допомогою KMnO_4 .

Вихідний 1 моль/л розчин CH_2O готували розбавленням 37% розчину (Sigma-Aldrich) тридистильованою водою. Робочий розчин ($0,01$ та $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували розбавленням водою вихідного у день експерименту. Точну концентрацію CH_2O у розчині встановлювали за стандартною титриметричною методикою (сульфідний метод) [142].

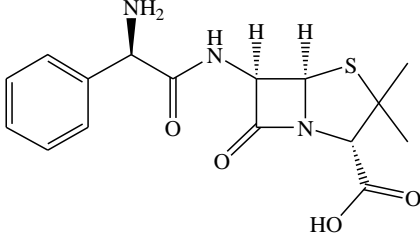
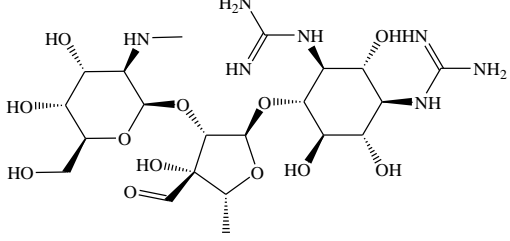
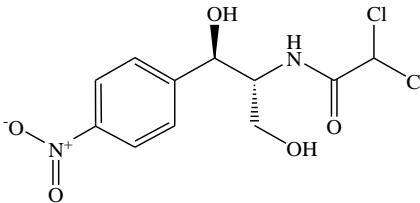
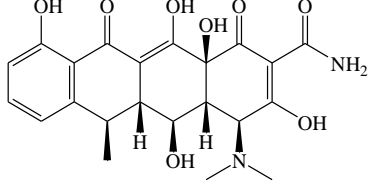
Вихідний розчин $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л тетрацикліну гідрохлориду (Тц) (Борщагівський фармацевтичний завод) готували розчиненням наважки препарату у воді та зберігали у холодильнику при температурі $+4^\circ\text{C}$ протягом 3-4 діб. Як робочий використовували $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчин Тц.

У роботі використовували розчини європію (III) нітрату пентагідрату кваліфікації х.ч. Вихідні розчини ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готували розчиненням точної наважки препарату у тридистильованій воді та стандартизували методом трилонометрії з індикатором еріохром чорним Т [143].

2.1.3. Реагенти, використані для дослідження впливу заважаючих речовин. На результати визначення CH_2O було досліджено вплив основних компонентів косметичних миючих засобів, а саме, НПАР на прикладі Tween 80 (Merck) та АПАР на прикладі додецилсульфату нартію (ДДСН) (Merck). Досліджено вплив стабілізуючих добавок та регуляторів кислотності: NaCl , ЕДТА, аскорбінової і цитратної кислот. Також вивчали заважаючий вплив речовин, що можуть міститись у специфічних шампунях: катіонів K^+ (як протиіон органічних кислот), Zn^{2+} (використовується у вигляді органічної солі - цинку пірїтїонату – як компонент шампунів від лупи), компонентів шампунів з натуральними інгредієнтами – глюкози, гліцерину (рідко використовується як зволожувач шкіри), сечовини (як солюбілізатор), етилового спирту (як розчинник) та альдегідів (як ароматичні добавки). [189]

При визначенні Тц було досліджено вплив основних компонентів молока на рівні їх середнього вмісту після пробопідготовки: білків (альбуміну і гемоглобіну (М.м.=64000 г/моль), катіонів металів (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}). Вихідні розчини білків $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Sigma-Aldrich), готували розчиненням точної наважки у воді. Розчин зберігали в холодильнику при $T=4^\circ\text{C}$ протягом місяця. Для одержання розчинів неорганічних солей використовували нітрати або сульфати металів і готували розчиненням точних наважок препаратів і подальшим розбавленням концентрованих розчинів. Вплив сахаридів та дисахаридів досліджували на прикладі глюкози, сахарози і лактози. Також було досліджено вплив деяких маскуючих реагентів, що використовуються для усунення заважаючого впливу іонів металів: лимонної кислоти, Na_2EDTA та Na_2HPO_4 .

Оскільки найчастіше у с/г як кормові використовуються антибіотики пеніцилінового, тетрациклінового та аміноглікозидного рядів, досліджували вплив представників даних рядів на прикладі ампіциліну, стрептоміцину, доксіцикліну та левоміцетину. Формули препаратів наведено нижче.

 <p>Ампіцилін (Артеріум, Україна)</p>	 <p>Стрептоміцин (Київмедпрепарат, Україна)</p>
 <p>Левоміцетин (Дарниця, Україна)</p>	 <p>Доксіциклін (Харьковское фармацевтическое предприятие Здоровье народа, Україна)</p>

З таблеток лікарських препаратів знімали захисну оболонку та розтирали у порцеляновій ступці. Концентрацію препаратів у таблетках приймали за вказану на етикетці. Таблетки розчиняли у тридистильованій воді, нерозчинний осад допоміжних речовин відфільтровували, а фільтрат використовували для одержання розчинів антибіотиків з концентрацією дослідженої сполуки $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.2. Апаратура.

Спектри поглинання і оптичні густини розчинів та плівок вимірювали на спектрофотометрі Lambda-9 (Perkin Elmer, США): відтворюваність вимірювань значень довжин хвиль: $\pm 0,5$ нм; похибки вимірювання за шкалою поглинання складають $\pm 0,003\%$, СФ-46 та фотоелектроколориметрі КФК-2 МП.

Спектри люмінесценції розчинів та плівок реєстрували за допомогою спектрометра LS55 (Perkin Elmer, США). Градувальні графіки (ГГ) для визначення Тц одержували вимірюванням часороздільної люмінесценції за допомогою комбінованого ридеру для мікропланшет Synergy HT (BioTek Instruments, США). Для проведення досліджень плівки горизонтально закріплювали на поверхні мікропланшет (під кутом 90° до променю) та проводили вимірювання інтегрального значення Люм з використанням відповідних світлофільтрів (620 ± 40 нм при роботі з ГП-Eu та 528 ± 20 нм при роботі з ГП). Час затримки 20 μ s, час накопичення 100 μ s, ширина щілини 10-10, чутливість 150, висота променю над плівкою 2 мм.

В роботі як підложки для нанесення плівок використовували скельця покривні для мікроскопів (Україна) розміром 24×24 мм та товщиною 0,15 мм. Для визначенні формальдегіду використовували скельця аналогічного виробника розміром 8×24 мм.

Кислотність розчинів контролювали на іонометрі лабораторному “И-130” зі скляним електродом ЭСЛ-43-07 та хлорид-срібним електродом.

Температуру в лабораторії та у водяній бані (для визначення CH_2O) фіксували за допомогою ртутного термометра з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Основні досліді проводили при кімнатній температурі; для CH_2O – в діапазоні $16-28^\circ\text{C}$.

Зображення поверхні плівок одержували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням мікроскопу Thermomicroscope Explorer Ecu+ (Veeco Instruments S.A.S, США). Для розрахунку середньоквадратичної

шершавості плівок використовували програмне забезпечення WSxM 4.0 Beta 2.0 (Nanotec Electronica S.L). Одержані АСМ зображення використовували для оцінки рівноірності та шорсткості поверхні.

Зображення плівок одержували методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Для проведення досліджень зразки золю SiO_2 наносили за допомогою мікропіпетки на спеціальні мікродірчатою мідні сітки діаметром 3 мм з тонкою вуглецевою плівкою. ПЕМ зображення одержували за допомогою мікроскопу JEOL 2000 Ex-II (JEOL, США) при напрузі 160 kV та при збільшенні до 400000 раз і використовували для оцінки упорядкування та діаметру пор одержаних плівок.

Мікрофотографії плівок одержували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням приладу JEOL JSM-6610LV (JEOL, США) при напрузі 20 kV і збільшенні до 20000 раз. Напів-кількісний аналіз плівок проводили інтегрованим у мікроскоп енергодисперсійним спектрометром для електронно-зондового мікроаналізу з сіліцій-дрейфовим детектором Energy 350 - Xmax 50 на платформі INCA (Oxford Instruments, Велика Британія). Для цього синтезовані плівки видаляли з поверхні скла за допомогою скальпелю, наносили на підложки для вимірювань та покривали шаром Au протягом 150 с. Після цього одержували зображення поверхні плівок, які використовували для оцінки їх рівномірності.

Інфра-червоні спектри матеріалів з фурьє трансформацією (ФТ-ІЧ) записували у діапазоні $500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Spotlight 300 (Perkin Elmer, США) з точністю $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$; кожний спектр був результатом 24 сканувань. Спектри записували на діамантовій підложці і одержували у формі пропускання. Для досліджень використовували плівки, зняті з покривних скелець для мікроскопів. Також реєстрували спектри пропускання плівок на ІЧ спектрометрі Specord IR-75 (Carl Zeiss, США) у діапазоні хвильових чисел $400\text{-}3900\text{ см}^{-1}$ з точністю $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$. Для вимірювань матеріалів у вигляді плівок використовували оптично прозорі підложки KBr. Для вимірювань матеріалів у вигляді порошків матеріалів знімали зі скляних

підложок, зпресовували у формі таблеток з KBr. Одержані ІЧ спектри використовували для оцінки структурованості та підтвердження присутності ПЕ у матеріалі.

Рентгенівські дифрактограми порошків матеріалів записували за допомогою дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Німеччина) на $\text{CuK}\alpha 1$ – випроміненні ($\lambda=0.15418$ нм). Реєстрували спектри дифракції матеріалів (по 0,5 г) одразу після одержання, а також після вимивання темплатів НПАР. Для одержання кожного спектру проводили накопичення протягом 30 хв між $1,0$ - $9,5^\circ 2\Theta$ та протягом 6 год між 9 - $70^\circ 2\Theta$. Одержані дифрактограми використовували для оцінки впорядкованості синтезованих матеріалів.

Світіння поверхні плівок досліджували методом конфокальної мікроскопії за допомогою мікроскопу OLYMPUS BX61 (Olympus, США) з фільтром для флуоресценції UV (BP 360-370) при витримці $1/6$ сек і збільшені у 20 раз. Одержані зображення використовували для оцінки рівномірності розподілу світіння по поверхні плівки.

2.3. Обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження

2.3.1. Методики одержання золь-гель гібридних плівок та їх підготовка до роботи. Плівки основі SiO_2 , одержані за методикою низькотемпературного золь-гель синтезу знаходять широке застосування як матриці чутливих елементів оптичних сенсорів [1]. Золі SiO_2 одержували кислотним гідролізом ТЕОС. Для синтезу золів у скляний бюкс вносили 0,12 мл ТЕОС, 0,05 мл тридистильованої води, 0,2 мл етилового спирту, 0,015 мл розчину 0,1 М HCl.

Для покращення структурованості і поруватості плівок у золь вводили НПАР [144,145]. Як НПАР використовували Tween 20, Pluronic 123 та Pluronic F127, що вводили у вихідний золь у діапазоні концентрацій вище ККМ, а саме $1,25 \cdot 10^{-2}$ - $12,5 \cdot 10^{-2}$; $8 \cdot 10^{-3}$ - $17 \cdot 10^{-3}$ та $2,6 \cdot 10^{-3}$ - $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л відповідно. Суміш перемішували протягом 1 год на магнітній мішалці при

400 об/хв за кімнатної температури до утворення прозорого гомогенного розчину. У такий спосіб одержували плівки, що не містили у своєму складі ПЕ (SiO₂).

Для одержання плівок з іонообмінними властивостями (гібридних плівок) у золь SiO₂ вводили водні розчини сульфонатних ПЕ – ПВСК та ПССК, взяті у необхідних об'ємних співвідношеннях і перемішували протягом 45 хв.

У літературі існують рекомендації щодо попередньої обробки скляної підложки перед нанесенням золю: підложку попередньо очищають на ультразвуковій бані по 15 хвилин у розчині ПАР та деіонізованій воді і висушують у струмі нітрогену [146]. У даній роботі для активації силанольних груп та знежирення поверхні скельця витримували протягом однієї години в 10 моль/л розчині NaOH, промивали дистильованою та тридистильованою водою, сушили у сушильній шафі при T=100 °C протягом 20 хв.

Золь наносили на поверхню скельця вручну за допомогою мікропіпетки або вручну з подальшим обертанням на мікро центрифугузі, сконструйованій в нашій лабораторії. Згідно відомої математичної моделі, що описує процес мікро центрифугування, товщина одержуваної плівки є функцією від кількох фізичних параметрів і може бути зведена у наступну формулу:

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}}, \quad (2.1)$$

де h_0 – товщина плівки перед центрифугуванням (мкм), ω – кількість обертів (об/хв) та η – в'язкість (м²/хв), t – час центрифугування (хв) [147]. Для одержання стійкогоплівкового покриттяпри обертанні, на скельце наносили 20 мкл золю і поміщали у спеціальну міні-центрифугу з насадкою та обертали протягом 10-30 с зі швидкістю 400-1400 об/хв.

Масу плівки ($m_{\text{плівки}}$), нанесеної на скельце визначали за формулою: $m_{\text{плівки}} = m_1 - m_2$, де m_1 – маса скельця з нанесеною висушеною плівкою, г; m_2 – маса чистого скла, г. Для цього на основі зважування розраховували середню масу 10 скелець до та після нанесення золю. Маса плівки, нанесеної вручну та на міні-центрифузі після видалення темплатів на основі 5 паралельних зважувань складає $17,0 \pm 0,2$ та $1,0 \pm 0,1$ мг відповідно.

Плівки з нанесеним золем висушували на повітрі. Перед роботою проводили прогрівання плівок у сушильній шафі при температурі $70-100^\circ\text{C}$ протягом $5 \div 45$ хв з доступом повітря. Даний процес дозволяє прискорити процес структурування золю та одержати стійке покриття з відтворюваними характеристиками.

Найефективнішою процедурою видалення ПАР із золь-гель матеріалів є прожарювання при $200-550^\circ\text{C}$, але даний метод призводить до значних усадок структури та шкодить її впорядкуванню [148]. Також даний підхід може негативно вплинути на органічні сполуки – ПЕ, що містяться у плівках. Для видалення темплатів ПАР з синтезованих плівок був модифікований відомий у літературі метод. Застосований метод полягає у м'якому видаленні ПАР шляхом екстрагування. Для видалення НПАР (а також незв'язаного з SiO_2 матрицею ПЕ) плівки, що містили Tween 20 обробляли 70% етанольно-водним розчином ($\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$). Для видалення НПАР плівки, що містили триблоксополімери або їх суміш із Tween 20 обробляли 70% етанольно-водним розчином, що містив 0,1 моль/л HCl ($\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$). Час контакту плівок з сумішшю $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ перед роботою становив дві години, за які одержували відтворювані результати величини сорбції барвника. Збільшення часу контакту плівок з сумішшю $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ до 24 год не впливало на результати сорбції.

2.3.2. Вимірювання товщини плівок. Товщину плівок визначали методом оптичної інтерференції за методикою [149]. Для визначення методом оптичної інтерференції за допомогою спектрофотометра СФ-46 реєстрували пропускання досліджуваних скелець з нанесеною тонкою плівкою (з застосуванням методу мікроцентригування при 800 об/хв протягом 20 с) у діапазоні довжин хвиль 580-1070 нм з кроком 10 нм. Як зразок порівняння використовували скельце без плівки. Будували графічну залежність $-\lg T = f(\lambda)$, на якій виділяли локальні максимуми і мінімуми, а далі проводили розрахунки згідно [149]. Було встановлено, що товщина плівок, отриманих за оптимальних умов, складала $4 \pm 1 \mu\text{m}$ ($n=6$, $P=0,95$).

2.3.3. Методики дослідження сорбційних характеристик плівок. Синтезовані плівки є прозорими у видимій частині спектру, що дозволяє контролювати сорбцію аналітів як у розчині, так і на їхній поверхні СФ методом. Максимуми поглинання розчинів ціанінового барвника та МЗ, а також цих барвників після окиснення знаходяться у видимій ділянці спектру, відповідно при $\lambda=559$ нм [140] і $\lambda=605$ нм [141]. Максимуми поглинання Тц та його комплексу з Eu(III) знаходяться відповідно при $\lambda_{\text{max}}=385$ нм та $\lambda_{\text{max}}=408$ нм [119].

Сорбційні властивості синтезованих плівок вивчали у статичному режимі. Всі плівки після проведення сорбції виймали, промивали тридистильованою водою та висушували на повітрі.

Для дослідження сорбції основних барвників на SiO_2 та ГП у хімічний стакан ємністю 50 мл вносили 7,0 мл розчину барвника ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для Ціан і $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л для інших основних барвників) при рН 6,0 (крім дослідів з різним рН) занурювали скельце з нанесеною плівкою на 30 хв (крім дослідів з встановленням рівноваги сорбції). Одержували плівки, модифіковані основним барвником. Оптичну густину плівок вимірювали при відповідній довжині хвилі на КФК-2МП. Як зразок порівняння використовували скельце з SiO_2 або з ГП, відповідно.

Для побудови ізотерми сорбції Ціан скельця з ГП занурювали у розчини об'ємом 5,0 мл з концентрацією Ціан $3,0 \cdot 10^{-6}$ - $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л при рН=6,0 на 30 хв. Потім скельця виймали і визначали кількість сорбованого Ціан за залишковою концентрацією барвника у розчині, для чого вимірювали оптичну густину розчинів при 559 нм у кюветі 1 см. Концентрацію Ціан визначали за градувальним графіком: $A_{559}=(0,02 \pm 0,01)+(0,61 \pm 0,01) \cdot 10^5 \cdot C_{\text{Ціан}}$ (моль/л).

Для розрахунку умовної константи дисоціації протонованої форми МЗ (K_{HR}) у воді готували серію водних розчинів об'ємом 5,0 мл, з концентрацією МЗ $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та рН=0,15-7,0, через 30 хв вимірювали спектри поглинання всіх розчинів на СФ-46. Для розрахунку аналогічної умовної константи на поверхні ГП ($\overline{K_{HR}}$), ГП-МЗ занурювали у водні розчини з рН=1,0-7,0 на 30 хв. Потім плівки виймали і вимірювали спектри поглинання ГП-МЗ на СФ-46. Розрахунок умовних констант дисоціації МЗ у водних розчинах та на поверхні ГП проводили згідно [150] для серії розчинів з різними рН. На основі одержаних результатів розраховували середні значення констант K_{HR} та $\overline{K_{HR}}$ як середнє арифметичне кожної серії відповідно.

Для побудови ізотерми сорбції МЗ скельця з ГП занурювали у розчини об'ємом 5,0 мл з концентраціями МЗ в діапазоні $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $9,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л при рН=6,0 на 60 хв. Потім скельця виймали і визначали кількість сорбованого МЗ за залишковою концентрацією барвника у розчині, для чого вимірювали оптичну густину розчинів на СФ-46 при $\lambda_{\text{max}}=605$ нм у кюветі 1 см. Концентрацію МЗ визначали за градувальним графіком: $A_{605}=(0,03 \pm 0,02)+(0,16 \pm 0,01) \cdot 10^5 \cdot C_{\text{МЗ}}$ (моль/л).

Для дослідження сорбції Eu(III) на поверхні ГП, у хімічні стакан вносили 6 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину солі $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ при рН=6,0 (крім дослідів з різним рН) та занурювали скельця з ГП на 15 хв (крім дослідів зі встановленням

рівноваги сорбції). Кількість сорбованого металу визначали за залишком у розчині за реакцією з арсеназо I [151].

Для побудови ізоТЕРМИ сорбції Eu(III) на ГП, скельця з плівками занурювали у водні розчини Eu(III) об'ємом 6,0 мл з концентрацією $2,5 \cdot 10^{-6}$ - $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л при рН 6,0. Час контакту скелець з розчинами Eu(III) складав 15 хв (крім дослідження кінетики). Кількість сорбованого Eu(III) визначали за його залишковою концентрацією в розчині за реакцією з арсеназо I [163]. Концентрацію Eu(III) визначали за градувальним графіком: $A_{590} = (-0,019 \pm 0,007) + (0,054 \pm 0,001) \cdot 10^5 \cdot C_{Eu}$ (моль/л). Для одержання кожної точки ізоТЕРМИ використовували три паралельні досліди.

Дослідження сорбції тетрацикліну плівками SiO₂, ГП та ГП-Eu проводили з $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчинів тетрацикліну. Для цього у хімічні стакани ємністю 50 мл вводили по 10,0 мл розчину Тц, створювали відповідне рН: рН=2,0 0,01 моль/л HCl (для SiO₂ та ГП) або рН=7,2 20 % водним розчином уротропіну (для ГП-Eu). Далі в розчин занурювали по одному скельцю з плівкою. Час контакту скелець з розчинами складав 30 хв (для SiO₂ та ГП) та 15 хв (для ГП-Eu), крім досліду з встановленням рівноваги сорбції. Плівки виймали і вимірювали їх спектри поглинання на СФ Lambda-9. Як порівняння використовували відповідні плівки, що не контактували з Тц.

Для побудови ізоТЕРМ сорбції Тц скельця з ГП та ГП-Eu занурювали у розчини Тц з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-6}$ - $7,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л об'ємом 7,0 мл при рН=2,0 (для SiO₂ та ГП) та рН=7,2 (для ГП-Eu). Час контакту скелець з розчинами складав 30 хв (для SiO₂ та ГП) та 15 хв (для ГП-Eu), крім досліду з встановленням рівноваги сорбції. Сорбцію Тц визначали за його залишковою концентрацією в розчині або/та за оптичною густиною плівок. Концентрацію Тц у розчині визначали за градувальним графіком: $A_{380} = (0,025 \pm 0,014) + (0,137 \pm 0,003) \cdot 10^5 \cdot C_{Tc}$ (моль/л). Для одержання кожної точки ізоТЕРМИ використовували три паралельні досліди.

2.3. Розрахунки за результатами спектрофотометричних та люмінесцентних досліджень. Зміну оптичної густини ГП до та після сорбції адсорбатів (барвників та Тц) розраховували за формулою:

$$\Delta A_{\lambda_{\max}} = A_{\lambda_{\max}}^{\text{ГП-адс}} - A_{\lambda_{\max}}^{\text{ГП}}, \quad (2.2)$$

де $A_{\lambda_{\max}}^{\text{ГП-адс}}$ – оптична густина ГП, модифікованого адсорбатом, а $A_{\lambda_{\max}}^{\text{ГП}}$ – оптична густина немодифікованого ГП.

Зміну інтегрального значення люмінесценції ГП та ГП-Еу після контакту з розчинами Тц розраховували за формулою:

$$\Delta I = I^{\text{ГП-Тц}} - I^{\text{ГП}} \quad \text{та} \quad \Delta I = I^{\text{ГП-Еу-Тц}} - I^{\text{ГП-Еу}}, \quad (2.3) \text{ та } (2.4)$$

де $I^{\text{ГП}}$ та $I^{\text{ГП-Тц}}$ – інтегральне значення люмінесценції ГП, до та після сорбції Тц відповідно; $I^{\text{ГП-Еу}}$ та $I^{\text{ГП-Еу-Тц}}$ – інтегральне значення люмінесценції ГП, модифікованого Еу(III) до та після сорбції Тц відповідно.

Розрахунки ємності плівки за адсорбатами (барвниками, тетрацикліном та іонами Еу(III)) визначали за формулою:

$$a = \frac{(C - [C]) \times V}{m}, \quad (2.5)$$

де C і $[C]$ – вихідна та рівноважна концентрація адсорбату, моль/л; V – об'єм розчину, з якого проводилась сорбція, л; m – маса плівки на скельці, г.

Ступінь сорбції адсорбентів на ГП (%) оцінювали за зміною оптичної густини розчину адсорбату при відповідній довжині хвилі та розраховували за формулою:

$$\text{ступінь сорбції, \%} = \frac{A - A'}{A} \cdot 100, \quad (2.6)$$

де A та A' – оптична густина розчину адсорбату до та після контакту з ГП при λ_{\max} адсорбату.

Ступінь вимивання адсорбатів з ГП ($\Delta A_{\lambda_{\max}}, \%$) оцінювали за зміною оптичної густини ГП після контакту з 10,0 мл води при відповідній довжині хвилі та розраховували за формулою:

$$\Delta A, \% = \left| \frac{\Delta A^{\text{ГП-адс}} - \Delta A'^{\text{ГП-адс}}}{\Delta A^{\text{ГП-адс}}} \cdot 100 \right|, \quad (2.7)$$

де $\Delta A^{\text{ГП-адс}}$ та $\Delta A'^{\text{ГП-адс}}$ – оптична густина ГП-адс, до та після контакту з водою при λ_{\max} адсорбату. Як зразок порівняння використовували немодифіковане плівкою скло.

Ступінь вимивання Eu(III) з ГП визначали за кількістю Eu(III) у водному розчині після контакту ГП- Eu з 5,0 мл води з відповідним рН за реакцією з арсеназо I. Як зразок порівняння використовували ГП, немодифіковане Eu(III) .

Ступінь знебарвлення барвників на поверхні ГП ($\Delta A_{\lambda_{\max}}, \%$) розраховували за формулою (2.7.), де $\Delta A^{\text{ГП-адс}}$ оптична густина ГП-адс після контакту з водою при відповідному рН при λ_{\max} барвника; $\Delta A'^{\text{ГП-адс}}$ – оптична густина ГП-адс після контакту з розчином окисника або суміші окисника і CH_2O при тому ж рН і λ .

Як зразок порівняння використовували немодифіковане плівкою скло.

При визначенні CH_2O як аналітичний сигнал використовували різницю ступеней знебарвлення барвника на поверхні ГП ($\Delta A_{\lambda_{\max}}, \%$) при відповідному рН :

$$\Delta A_{\lambda_{\max}}, \% = \Delta A_{\lambda_{\max}} 1, \% - \Delta A_{\lambda_{\max}} 2, \% \quad (2.8.)$$

де $\Delta A_{\lambda_{\max}1, \%}$ - ступінь знебарвлення ГП-барвник у присутності $KBrO_3$,
 $\Delta A_{\lambda_{\max}2, \%}$ - ступінь знебарвлення ГП-барвник у присутності суміші $KBrO_3$ і CH_2O .

Значення концентрації CH_2O та T_c у реальних об'єктах за методом добавок розраховували згідно [152].

2.4. Висновки до розділу 2

У розділі наведено та обгрунтовано вибір реагентів, методик та методів для проведення необхідних в роботі експериментів; охарактеризовано об'єкти дослідження, наведено методики експериментів з дослідження сорбційних властивостей плівок.

Обгрунтовано вибір катіонних барвників ціанінового типу, а також малахітового зеленого, кристалічного фіолетового, метилового фіолетового, родаміну В, нільського блакитного, трипафлавіну та аураміну для дослідження сорбції на синтезованих плівках. Для надання золь-гель матеріалам катіонообмінних властивостей обрані комерційні сульфонатні поліелектроліти ПВСК та ПССК, які найбільш широко застосовуються для цієї мети і здатні утворювати водневі зв'язки з золь-гель матрицею, що може покращити стійкість гібридних плівок. Для одержання мезопоруватих, рівномірних та структурованих матеріалів як структуруючі темплати було обрано НПАР: Tween 20 та триблоксополімери Pluronic F127 та Pluronic 123.

Обгрунтовано вибір заважаючих речовин, які досліджували при розробці СФ та Люм методик визначення CH_2O та T_c . Описано методики одержання золів і плівок, їх попередньої обробки перед проведенням сорбції, підготовки зразків для фізико-хімічних досліджень, СФ та Люм вимірювань, наведено формули розрахунків сорбційних характеристик плівок за СФ та Люм вимірюваннями.

РОЗДІЛ 3. СТАНДАРТИЗАЦІЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ SiO_2 ТА КАТІОНООБМІННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗА СОРБЦІЄЮ ЦІАНІНОВОГО БАРВНИКА ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Золь-гель синтез – перспективний спосіб одержання матеріалів на основі SiO_2 , для подальшого закріплення органічних реагентів [1]. Оскільки у подальшому такі плівки будуть використані для вимірювання спектрів поглинання та люмінесценції, важливим завданням є забезпечення їх рівномірності, стійкості при контакті з водними розчинами, високої швидкості встановлення сорбційної рівноваги. Ці фактори впливатимуть на відтворюваність аналітичного сигналу чутливих елементів оптичних сенсорів.

Відомо, що рівномірність і товщина плівки залежить від способу її одержання. Було поставлено задачу оптимізувати нанесення плівок мікроцентрифугуванням, як найбільш простим та часто вживаним способом нанесення плівок на скляні підложки. Даний процес дозволяє ефективно варіювати товщину плівки і її рівномірність, змінюючи кількість обертів, тривалість обертання та об'єм рідини, що наноситься на підложку [147].

Крім зазначених вище параметрів, необхідними умовами швидкого та стабільного аналітичного сигналу сенсорного елементу є міцне закріплення молекул органічного реагенту у порах сорбенту зі збереженням їх оптичних властивостей та вільний доступ аналіту до реагенту у порах плівки. Для полегшення проникнення молекул аналіту у пори ефективним при синтезі SiO_2 плівок є використання структуруючих темплатів ПАР [153]. Було поставлено задачу дослідити можливість використання НПАР – ефірів сорбітану та триблок сополімерів, як найбільш перспективних темплітів для збільшення діаметру пор матеріалів. Сушіння плівок перед видаленням темплатів може пришвидшити процес структурування та покращити стійкість плівки, а отже, і відтворюваність аналітичного сигналу. У роботі

досліджували режим температурної обробки синтезованих плівок. Видалення темплатів екстрагуванням органічним розчинником дозволить одержувати структуровані мезопоруваті матеріали.

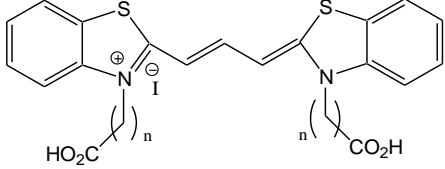
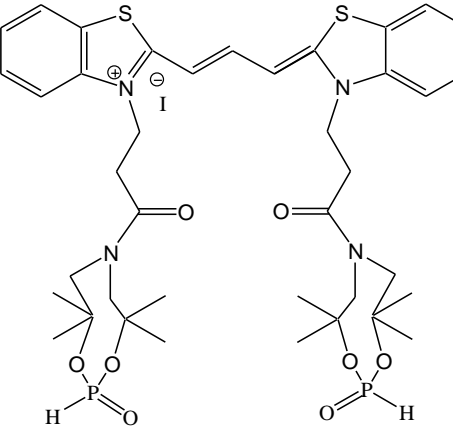
Для підвищення міцності закріплення у плівці невеликих за розміром позитивно заряджених молекул органічних реагентів доцільним є введення у золь SiO_2 сульфонатних ПЕ. Досліджували доцільність використання при синтезі плівок ПССК та ПВСК, як окремо так і у суміші.

Як маркерну систему для вимірювання оптичної густини плівок, що містять незначні кількості реагенту на поверхні, використовували ціанінові барвники. Реагенти даного класу характеризуються високим $\epsilon > 10^5$ л/моль·см [140], широко використовуються для одержання золь-гель матеріалів для нелінійних оптичних приладів [154,155,156,157]. Відомо, що ціанінові барвники беруть участь в окисно-відновних реакціях, тому є перспективними для визначення CH_2O з використанням реакцій даного типу. У роботі було поставлено задачу вибрати ціаніновий барвник як оптимальну маркерну сполуку, що найбільш інтенсивно сорбується на поверхні плівок.

3.1. Спектрофотометричні характеристики ціанінових барвників у розчині та на поверхні гібридних плівок.

Досліджували ціанінові барвники з різними замісниками, структурні формули та максимуми поглинання яких у водних розчинах наведені у таблиці 3.1.

Ціанінові барвники, використані у роботі

Назва	Структурна формула	λ_{\max} , нм
N,N'-дикарбоксіалкіл-тіакарбоціанін n=2 (реагент 1), n=4 (реагент 2)		555
Діоксазофосфоканове похідне N,N'-дикарбоксіалкіл-тіакарбоціаніну (реагент 3, Ціан)		559

Сорбцію барвників на ГП досліджували у діапазоні рН=1,5-10,0. Як аналітичний сигнал використовували оптичну густину ГП при λ_{\max} ціанінового барвника. Найбільш інтенсивна сорбція реагентів 1 і 2 на ГП спостерігалась у слабо кислому середовищі при рН=3,0-5,0. Зменшення сорбції при підвищенні рН, очевидно, обумовлене компенсацією позитивного заряду барвника за рахунок дисоціації карбоксильних груп, що входять до його складу. Найкраща сорбція спостерігалась для реагенту № 3 (рис.3.1 а), заряд якого у меншому ступені залежить від рН середовища, згідно його будови. Інтенсивність оптичної густини ГП від рН сорбції реагенту 3 наведена на рис. 3.1 (б).

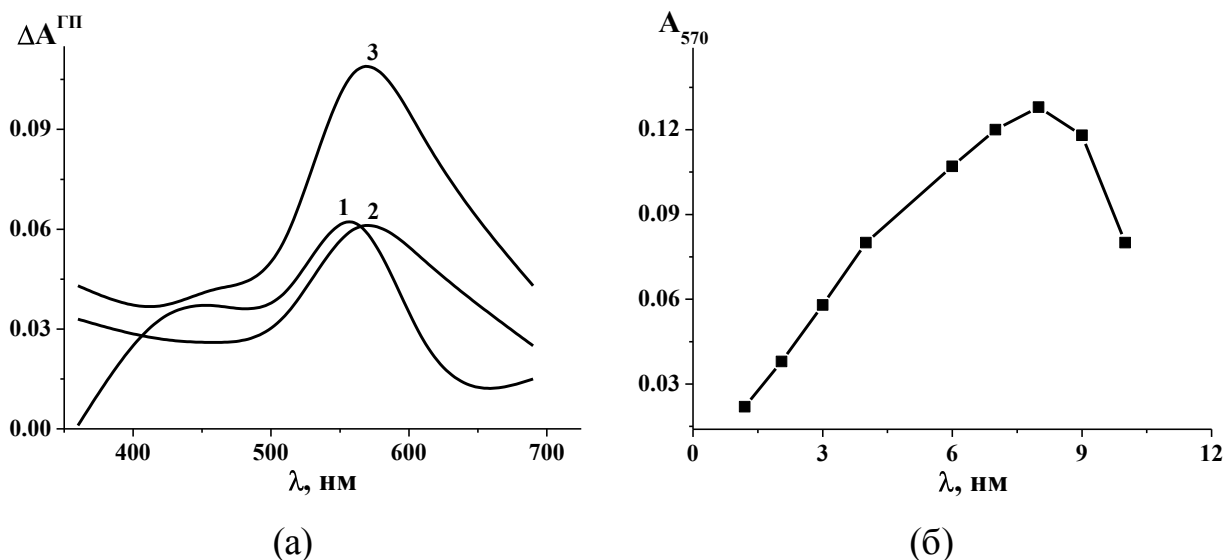


Рис. 3.1. (а) Спектри поглинання ГП після контакту з розчинами реагентів 1,2, (рН=4,0) та 3 (рН=9,0); (б) Залежність оптичної густини ГП після контакту з розчином барвника №3 від рН розчину. $C_{\text{Ціан}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, час контакту 60 хв.

Спектри поглинання ГП після контакту з водними розчинами ціанінових барвників при оптимальному рН сорбції приведені на рис. 3.1 (а). З рисунку видно, що оптична густина ГП після контакту з водним розчином реагенту 3 є більшою, ніж після контакту з реагентами 1 і 2. Отже, найбільш перспективним маркерним реагентом для уніфікації умов одержання плівкових покриттів є реагент 3 – діоксіазафосфоканове похідне N,N'-дикарбоксіалкілтіакаробоціаніну (надалі – Ціан).

Максимальна оптична густина ГП після контакту з Ціан спостерігається при рН=7,0÷9,0. Даний ефект може бути пов'язаний із домінуванням при даному рН однозарядної форми барвника R^+ , що активно сорбується негативно зарядженою плівкою. Зменшення оптичної густини ГП при рН<5,0 може бути викликане частковим утворенням двозарядної форми HR^{2+} [140, 158]. При рН>9,0 значення оптичної густини плівки зменшується через можливе руйнування ціанінового фрагменту барвника [141] та часткового руйнування самої плівки, тому подальші дослідження сорбції барвника проводили при рН 7,0÷8,0.

Максимум спектру поглинання ГП після контакту з Ціан (ГП-Ціан) зсунутий на 10 нм у довгохвильову область порівняно з водним розчинами барвників. Оскільки у золь-гель матриці плівки присутні молекули ПЕ, а також частково НПАР, було досліджено їх вплив на спектри поглинання Ціан у розчині. Одержані результати порівняно зі спектрами Ціан на поверхні ГП. На рис. 3.2. представлені спектри поглинання водного розчину Ціан, а також ГП після контакту з розчином барвника.

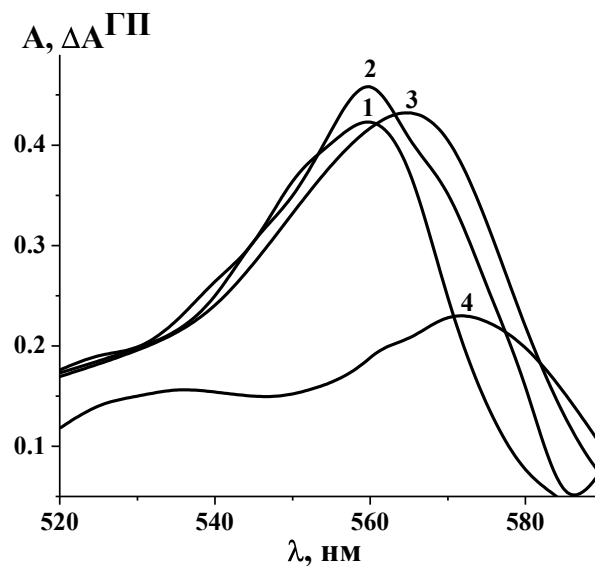


Рис. 3.2. Спектри поглинання водного розчину Ціан (1), у присутності суміші НПАР (2), у присутності суміші ПЕ та НПАР (3) а також ГП після контакту з водним розчином барвника (4); рН=7,0. Концентрація, моль/л: барвник- $5 \cdot 10^{-5}$ (1,2,3), $1 \cdot 10^{-4}$ (4), F127- $1 \cdot 10^{-3}$, Tween 20- $1 \cdot 10^{-2}$ (2,3); ПВСК:ПССК= 1,00:0,65.

У спектрі поглинання водного розчину Ціан у присутності суміші НПАР (Tween20 і P127) при їх концентрації більше за KCM_1 (рис. 3.2, крива 2) спостерігається незначний гіпсохромний ефект, який є результатом зміни полярності мікрооточення реагенту, викликаний солюбілізацією молекул барвника міцелами НПАР. З рисунка видно, що максимум спектру поглинання барвника у розчині у присутності суміші ПЕ і НПАР зсунутий у більш довгохвильову ділянцю порівняно з водним розчином барвника (рис. 3.2, криві 1,3). Аналогічні зміни спостерігаються у спектрі поглинання ГП

після контакту з барвником (рис. 3.2, криві 1,4). Даний батохромний зсув може бути викликаний поляризацією π -електронної системи барвника під впливом ПЕ [159] і може свідчити про активну участь сульфогруп у процесі закріплення барвника на поверхні ГП. Також даний зсув може свідчити про J-агрегацію молекул барвника у розчині ПЕ [160,161].

3.2. Стандартизація умов одержання гібридних плівок за їх сорбційно-спектрофотометричними властивостями

Оскільки синтезовані плівки повинні бути придатними для вимірювання спектрів поглинання і люмінесценції, одним з важливих факторів, що впливатиме на одержання відтворених результатів вимірювань, є рівномірність плівкових покриттів. Процес одержання плівок стандартизували на трьох етапах – нанесення за допомогою мікроцентрифуги, сушіння та екстракція структуруючих темплатів. Як відомо, мікроцентрифуга надає можливість змінювати кількість обертів та тривалість обертання скляної підложки з нанесеним золем для варіювання товщини плівки [162]. У свою чергу сушіння та видалення темплатів ПАР – процеси, що здатні суттєво вплинути на структуру та сорбційні характеристики одержаних плівок, у даному підрозділі досліджували також вплив цих параметрів. При стандартизації як аналітичний сигнал використовували різницю оптичної густини ГП до та після контакту з розчином ціанінового барвника.

3.2.1. Спосіб нанесення золу на скляну підложку для одержання рівномірної гібридної плівки.

Класичними підходом до одержання тонких плівок на підложках є так званий метод мікроцентрифугування (spin-coating) [163,164], занурення у розчин (dip-coating) [2,165], друкування (screenprinting) та випаровування при підвищених температурах [166, 167]. Всі методи здатні забезпечувати одержання рівномірних покриттів, але у

методі «dip-coating» достатньо складно варіювати їх товщину [2], а «друкування» та випаровування при підвищених температурах потребують додаткового складного обладнання та нагрівання золю [170,171]. Найбільш простий та часто вживаний спосіб нанесення плівок на скляні підложки є мікроцентрифугування. Нанесення золю за допомогою мікропіпетки на скляні підложки забезпечує одержання достатньо рівномірних плівкових покриття. Відтворюваність оптичної густини для чотирьох ГП при нанесенні золю вручну, після сорбції ціанінового барвника складає 6% ($A_{\text{сер}}^{\text{ГП}}=0,250$). Для порівняння відтворюваності результатів досліджували можливість нанесення плівок за допомогою мікроцентрифуги. На рис. 3.3 (а) наведена залежність оптичної густини одержаних ГП-Ціан від інтенсивності та тривалості обертання підложки при нанесенні 20 мкл золю.

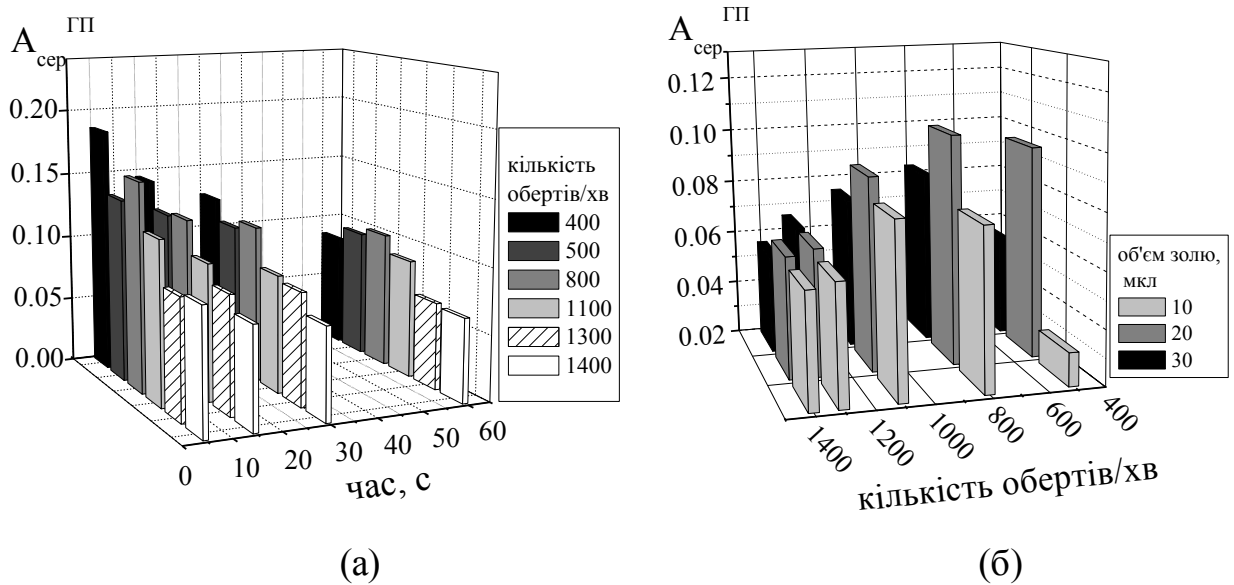


Рис. 3.3. Залежність оптичної густини ГП-Ціан від інтенсивності та тривалості обертання підложки з ГП (об'єм золю 20 мкл) (а) та від інтенсивності обертання та об'єму нанесеного золю (час обертання підложки 20 с) (б). $C_{\text{Ціан}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $n=3$.

З діаграми на рис. 3.3. (а) видно, що за 5-30 с обертання підложки найбільші значення оптичної густини ГП-Ціан одержували при мінімальній кількості обертів – 400 об/хв. При цьому відтворюваність оптичної густини

для ГП-Ціан була набагато гіршою, ніж при ручному нанесенні і складала 30-45%. Дана похибка свідчить про утворення товстого нерівномірного шару і є зависокою для СФ методу, похибка для якого має складати не більше 1-2% [152].

При використанні режиму нанесення 800 об/хв протягом 15-20 сек утворювалась найбільш рівномірна плівка, яка інтенсивно сорбувала барвник, для якої $A_{\text{ср}}^{\text{ГП}}=0,103$, а відтворюваність оптичної густини за сорбцією барвника $S_r=1,0\%$.

При найбільш інтенсивному обертанні підложки – до 1300-1400 об/хв значення оптичної густини ГП-Ціан характеризувались високою відтворюваністю ($S_r=1,5\%$), проте невисокими значеннями ($A_{\text{ср}}^{\text{ГП}}=0,065$), що можна пояснити одержанням занадто тонкого ГП. Аналогічна залежність, а саме, значне зменшення оптичної густини ГП-Ціан спостерігалась при збільшенні часу обертання підложки при сталій кількості обертів, що, очевидно, є результатом зменшення товщини плівки. Одержані результати свідчать, що сорбція аналіту відбувається не тільки на поверхні, а й усім об'ємом ГП.

Дослідження впливу об'єму золю на СФ характеристики ГП проводили при 20 с обертання підложки. З рис. 3.3. (б.) видно, що найбільше значення оптичної густини ГП після сорбції барвника одержували при нанесенні 20 мкл золю. При зменшенні об'єму золю від 20 до 10 мкл оптична густина ГП після сорбції барвникатакож зменшувалась. Подальше зменшення A_{570} ГП-Ціан при нанесенні 30 мкл золю було викликане занадто інтенсивним його розбризкуванням вже при мінімальних обертах підложки.

Гібридні плівки, що характеризувались найбільшою інтенсивністю і задовільною відтворюваністю оптичної густини за сорбцією барвника одержували при нанесенні 20 мкл золю при 800-1100 об/хв протягом 15-20 с.

Рівномірність ГП, одержаних за оптимальних умов нанесення золю досліджена методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). З рис. 3.4, (а) видно, що при нанесенні за допомогою мікроцентрифуги, на поверхні скелець

утворювались рівномірні плівки. Нанесення золю вручну дещо збільшує шершавість та погіршує рівномірність покриття (рис. 3.4 б). Середньоквадратична шершавість для плівок, нанесених вручну за та допомогою мікроцентрифуги складала відповідно 6,5 та 1,1 нм.

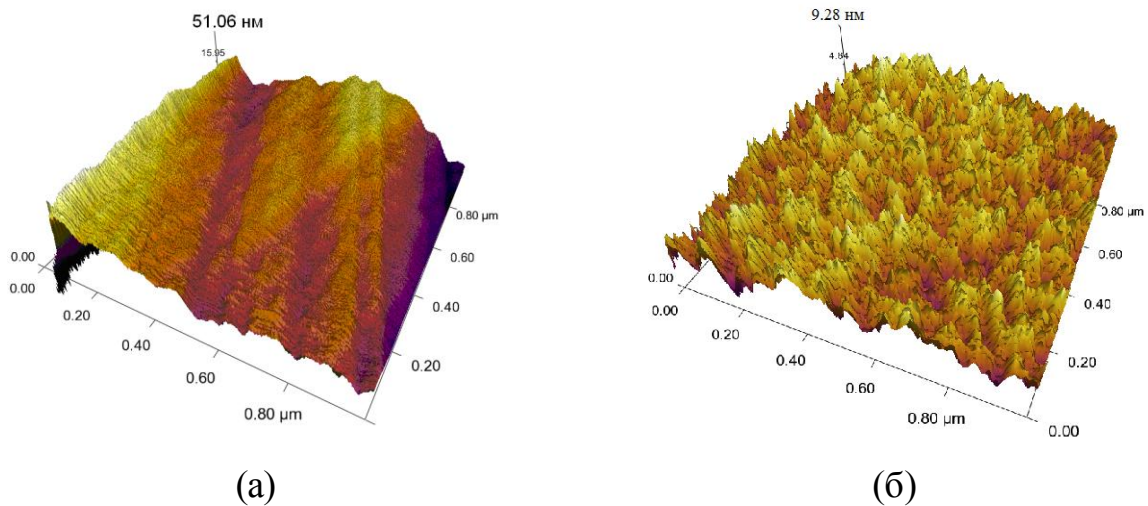


Рис. 3.4. Результати атомно-силової мікроскопії досліджуваних плівкових покриттів, нанесених вручну (а) та за допомогою мікроцентрифуги (б).

Отже, спосіб нанесення золю значною мірою впливає на рівномірність плівок і є важливим при одержанні високої відтворюваності їх оптичних характеристик.

3.2.2. Температурна обробка гібридних плівок. У процесі випаровування води з золь-гель матеріалів відбувається стиснення гелю, що може привести до зближення поверхневих гідроксидних груп, їх конденсацією і утворенням нових силоксанових зв'язків [3]. Отже, наявність етапу сушки матеріалу на основі SiO_2 , повинна істотно впливати на сорбційні властивості одержуваних плівок. Висушування плівок проводили як за кімнатної, так і при підвищених температурах. Оскільки прогрівання при високих температурах може негативно впливати на органічні модифікатори сорбенту – сульфонатні ПЕ, прогрівання проводили при температурі не вище 100°C .

Досліджували вплив температурної обробки ГП, одержаних за оптимальних умов нанесення, описаних у розділі 3, підрозділ 3.2.1. Порівнювали сорбцію Ціан на ГП, що були попередньо висушені за кімнатної температури або прогріті. На рис. 3.5. наведені залежності оптичної густини ГП-Ціан від тривалості попереднього прогрівання ГП при 100°C (а) та при висиханні на повітрі за кімнатної температури (б).

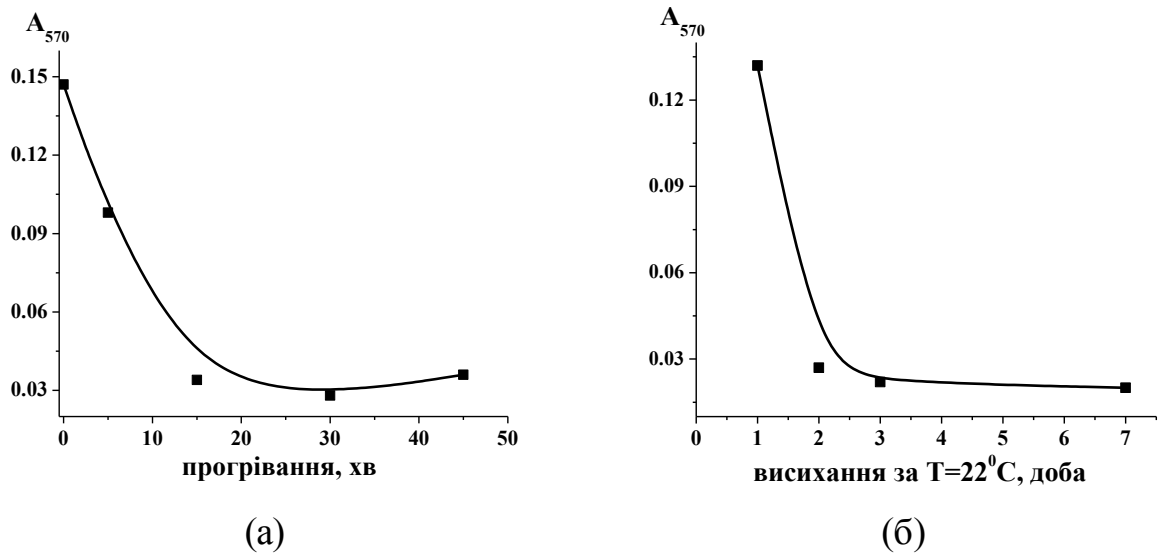


Рис. 3.5. Інтенсивність оптичної густини ГП після сорбції Ціан від тривалості попереднього прогрівання ГП при 100°C (а) та від часу попереднього висихання ГП на повітрі за кімнатної температури (б). $C_{\text{Ціан}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Із рис. 3.5 (а) видно, що при збільшенні тривалості нагрівання інтенсивність оптичної густини ГП після сорбції барвника експоненційно зменшується. Схожа закономірність спостерігається і для ГП, що висихають за кімнатної температури протягом двох-трьох діб. В обох випадках даний ефект викликаний утворенням більш щільної структури плівки у процесі конденсації Si-O-Si зв'язків [2], що, відповідно, супроводжується зменшенням пор [168]. Це в свою чергу утруднює доступ молекул барвника до іонообмінних центрів ПЕ у плівці. Даний підхід призводить до зменшення аналітичного сигналу ГП, але в той же час є необхідним, адже сприяє

одержанню більш відтворюваних результатів, оскільки силікатний каркас плівки стабілізується і вона стає стійкішою.

Як видно з результатів, наведених на рис 3.5. (а), попереднє прогрівання ГП при температурі 100°C протягом 30 хв дозволяє прискорити процес структурування плівки.

3.2.3. Обробка гібридної плівки EtOH-H₂O-HCl. Як було показано у розділі 1, використання темплатів НПАР дозволяє одержувати механічно та хімічно стійкі, мезоструктуровані поруваті матеріали. Оскільки синтезовані плівки містять сульфонатні ПЕ, то подальше видалення структуруючих темплатів має забезпечити кращий доступ аналітів до іонообмінних центрів, що призведе до покращення аналітичного сигналу. На основі аналізу даних літератури [13, 30, 31, 32] для видалення ТБС та НПАР типу Tween 20 нами була обрана суміш EtOH-H₂O-HCl (розділ 2, стор 53). Як аналітичний сигнал для оцінки сорбційних характеристик ГП, синтезованих у присутності суміші ТБС та Tween 20 використовували ступінь сорбції барвника на ГП (розділ 2, стор 57).

З рис. 3.6. видно, що ступінь сорбції барвника поверхнею ГП, які не оброблялись водно-етанольним розчином (крива 1), був дещо більшим, ніж для ГП після контакту з EtOH-H₂O-HCl (крива 2). У той же час, при повторному зануренні ГП, що не обробляли водно-етанольною сумішшю, у водний розчин спостерігали інтенсивне розтріскування плівок, що унеможливило їх подальше аналітичне застосування.

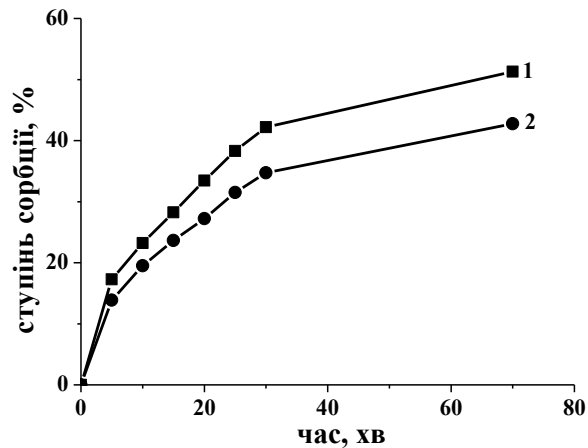


Рис. 3.6. Ступінь сорбції Ціан на поверхні ГП від часу контакту плівок з його водним розчином. Плівки без (1) та після (2) попередньої обробки сумішшю EtOH-H₂O-HCl. $C_{\text{барвн}}=7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Менш інтенсивна сорбція барвника поверхнею ГП після обробки EtOH-H₂O-HCl може бути обумовлена частковим вимиванням молекул ПЕ, не зв'язаних з SiO₂ матрицею плівки. При цьому, плівки після обробки були механічно стійкими і не руйнувались при повторному зануренні у розчин, у порівнянні з необробленими плівками. У подальшій роботі використовували ГП, що попередньо оброблялись EtOH-H₂O-HCl.

Для з'ясування впливу попередньої обробки плівок на їх рівномірність та структурованість застосовували відповідно методи АСМ та рентгенівської дифракції.

За даними АСМ (рис. 3.7.) плівкові покриття після витримання у EtOH-H₂O-HCl характеризувались достатньою рівномірністю. Розрахована середньоквадратична шершавість для плівок до та після обробки складає 6,2 та 2,4 нм відповідно.

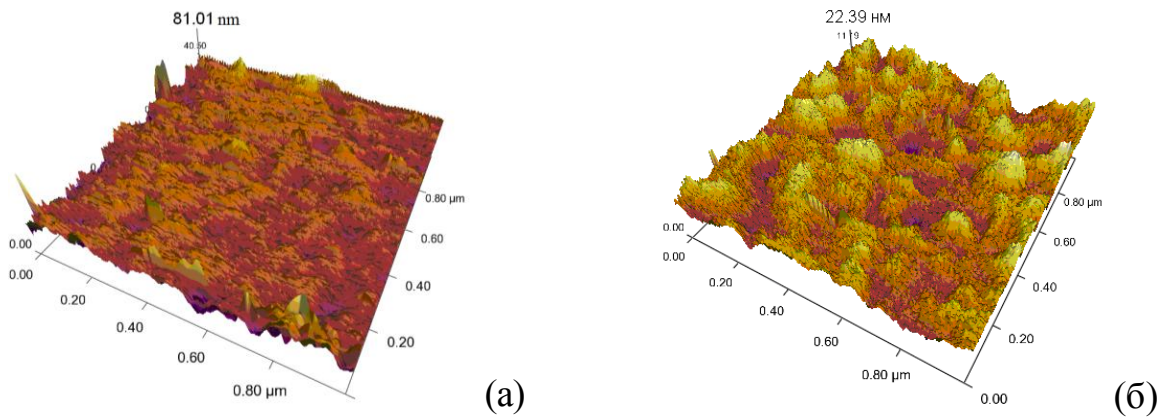


Рис. 3.7. Зображення плівкового покриття до (а) та після (б) контакту з $\text{EtOH-H}_2\text{O-HCl}$, одержане атомно-силовою мікроскопією.

Порівняно невисоке значення шершавості плівок після видалення структуруючих темплатів свідчить про утворення добре впорядкованої структури. У випадку колапсу плівки шершавість може сягати набагато більших значень (≈ 17 нм) [169].

Структурованість матеріалів після вимивання темплатів НПАР досліджували методом рентгенівської дифракції (рис. 3.8).

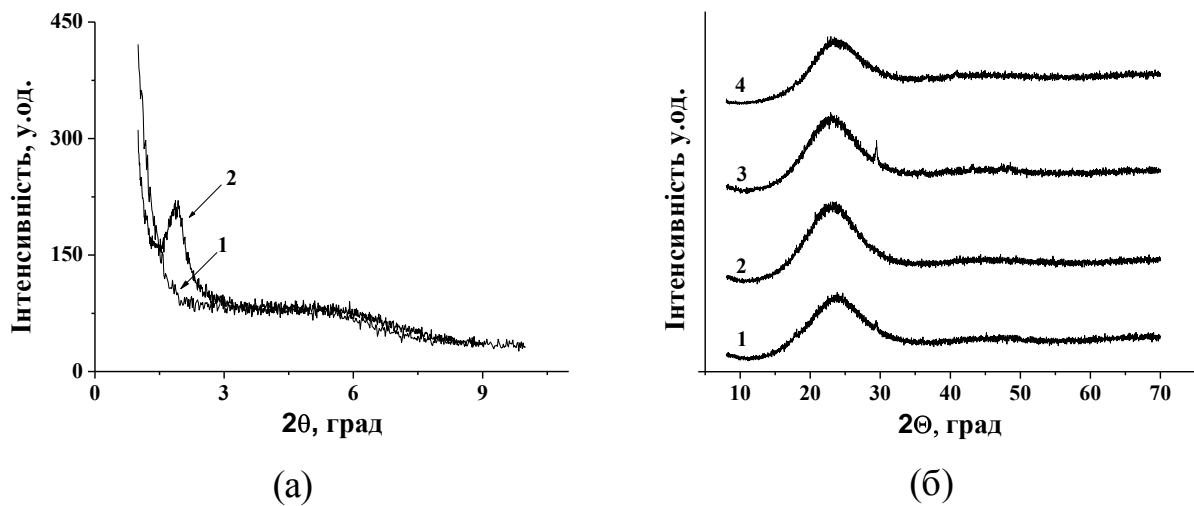


Рис. 3.8. Рентгенівські дифрактограми ГП: (а) синтезованих у присутності 0,035 моль/л Tween 20 до вимивання (1) та після вимивання $\text{EtOH-H}_2\text{O-HCl}$ (2); (б) синтезованих у присутності суміші Tween 20 і F127 після вимивання $\text{EtOH-H}_2\text{O-HCl}$. Концентрації НПАР у золі (б), моль/л: Tween 20 (1,2) 0,035; (3,4) 0,050, F127 (2,3) 0,0027, (4) 0,0054; ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (%мас.).

У спектрі сорбенту, синтезованого у присутності тільки Tween 20 (рис 3.9 а), після витримування у EtOH-H₂O-HCl спостерігається поява піку при $2\Theta=1,9^\circ$ (спектр 2) що свідчить про утворення гексагональної впорядкованості після видалення темплатів НПАР. Розраховане значення інтерпланарної відстані між порами (d, нм) за законом Вульфа-Брегга: $2d\sin\theta = n\lambda$ складає 4,7 нм, що корелює з відомими з літератури даними, одержаними для золь-гель матеріалів матеріалів, синтезованих у присутності Tween 20 (4,6 нм) [18]. Враховуючи наявність піку у спектрі даного матеріалу в області $>20^\circ$ їх можна віднести до квазіаморфних.

У спектрі сорбенту, синтезованого у присутності суміші Tween 20 з F127 піків в області малих кутів виявлено не було. Наявність у спектрах даних ГП піків в області більше 20° свідчить про аморфний характер цих матеріалів.

3.3. Вплив поліелектролітів на сорбційно-спектрофотометричні властивості гібридних плівок

Як було показано в огляді літератури (розділ 1, підрозділ 1.4), використання сульфонатних ПЕ дозволяє одержувати SiO₂ матеріали з іонообмінними властивостями. З метою покращення сорбційних властивостей плівок по відношенню до Ціан, у даному розділі роботи було досліджено вплив природи і концентрації ПЕ на сорбцію барвника одержаними плівками. Досліджували вплив ПВСК та ПССК, мономерна ланка якого є більш розгалужена та гідрофобна при їх сумісній присутності у золі.

Залежність інтенсивності оптичної густини ГП до та після контакту з розчином Ціан від співвідношення ПССК та ПВСК у золі SiO₂ наведена у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Залежність інтенсивності оптичної густини ГП до та після контакту з розчином Ціан від співвідношення ПССК та ПВСК у золі SiO_2 ; $\lambda_{\text{max}}=570$ нм, рН=7,0

ПССК:ПВСК, (%, мас)	$A^{\text{ГП}} \pm 0,002$	$A^{\text{ГП-Ціан}} \pm 0,002$	$\Delta A \pm 0,002$
0:0	0,065	0,075	0,010
0,50:1	0,054	0,134	0,080
0,65:1	0,041	0,132	0,091
0,86:1	0,034	0,100	0,066
1,30:1	0,058	0,110	0,052
2,50:1	0,094	0,164	0,070

З табл. 3.2. видно, що для плівок, синтезованих у відсутності ПЕ, сорбція барвника практично не спостерігалася. Навпаки, оптична густина плівок, одержаних у присутності ПВСК та ПССК, після контакту з розчином барвника була досить інтенсивною. Введення у золь суміші ПЕ: 1,0 ПВСК та 0,50-1,30 (%, мас.) ПССК, що має у своєму складі більш гідрофобну мономерну ланку, забезпечує одержання ГП, що характеризують найбільшим значенням оптичної густини ГП після сорбції барвника, високою стійкістю і адгезією до скла, а також є максимально прозорими у видимому діапазоні ($A^{\text{ГП}}$ зменшується). Найкращі результати були одержані при використанні суміші ПЕ у золі ПССК:ПВСК=0,65:1,00 (%, мас.). Дане співвідношення ПЕ у золі встановили як оптимальне і використовували у подальшій роботі. При підвищенні концентрації ПССК в золі вище 0,65 (%, мас) ΔA зменшується, що може бути викликано частковою деформацією структури плівки, а також екрануванням заряду ПЕ через введення більш розгалуженої та гідрофобної молекули ПССК.

Методом АСМ показано, що середньоквадратична шершавість плівок після контакту з $\text{EtOH-H}_2\text{O-HCl}$, синтезованих у присутності оптимального співвідношення ПЕ складає 1,1 нм (рис. 3.9 б). Дане значення є у 8 разів

меншим, ніж одержане для плівок, синтезованих без використання ПЕ (рис. 3.9 а) і свідчить про покращення рівномірності поверхні плівок.

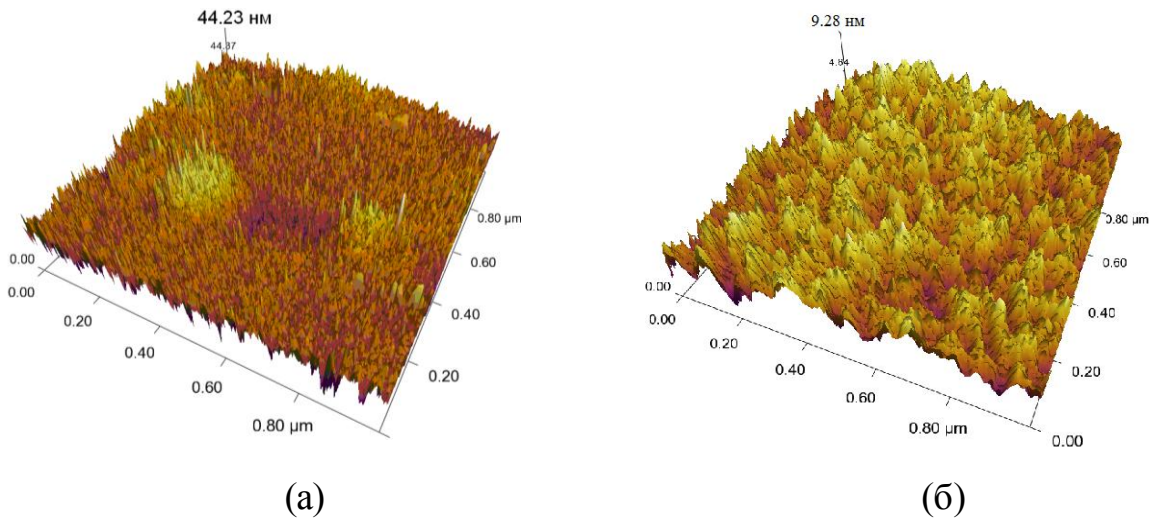


Рис. 3.9. Зображення плівкового покриття після контакту з EtOH-H₂O-HCl, синтезованого у відсутності (а) та у присутності ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.) (б), одержане атомно-силовою мікроскопією.

Порівнювали вимивання барвника з поверхні ГП та плівок, синтезованих у відсутності ПЕ. Залежність ступеня вимивання барвника з обох типів плівок наведена на рис. 3.10.

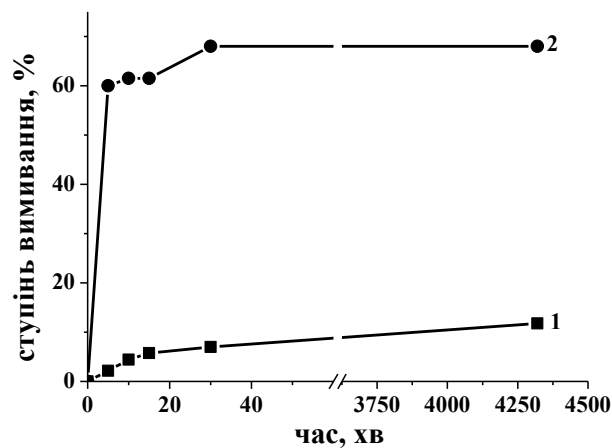


Рис. 3.10. Вимивання Ціан з поверхні ГП (ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.) (1) та SiO₂ (2). pH=2,5.

Ступінь вимивання барвника водою із плівки, синтезованої у відсутності ПЕ (рис. 3.10. крива 2) склав більше 65,0%, в той час як для ГП

(рис. 3.10. крива 1) він складає лише 7,5%. Менш інтенсивне вимивання барвника з ГП свідчить про значний внесок SO_3^- груп ПЕ у процес закріплення барвника в плівці.

3.4. Сорбційні характеристики гібридних плівок, синтезованих у присутності різних темплатів НПАР

Як було показано раніше, введення у золь SiO_2 НПАР, а саме Tween 20, сприяє одержанню мезопоруватих плівок, що мають достатньо впорядковану структуру і характеризуються інтенсивною сорбцією катіонних та аніонних барвників [13,170]. Дані плівкові покриття є перспективними як чутливі елементи оптичних сенсорів. Перспективним напрямком синтезу мезопоруватих плівок, що раніше не використовувались в аналітичних цілях, є синтез у присутності ТБС, а також сумішей НПАР. Плівки синтезовані за таких умов характеризуватимуться більшим діаметром пор (до 10 нм), що полегшить доступ молекул аналіту до іонообмінних центрів і призведе до покращення аналітичного сигналу.

Як описано у розділі 1, для забезпечення даних характеристик матеріалів ефективним є використання високомолекулярних ТБС типу Pluronic. Тому у роботі було досліджено вплив різних концентрацій та типів НПАР у золі SiO_2 , зокрема: Tween 20, Pluronic 123 та Pluronic F127 на сорбційні характеристики ГП. Порівнювали сорбційні характеристики ГП, синтезованих у присутності зростаючих концентрацій одного типу НПАР (вище ККМ) у золі та їх суміші по відношенню до Ціан. Залежність оптичної густини ГП-Ціан від концентрації та типів НПАР у вихідних золях наведена на рис. 3.12.

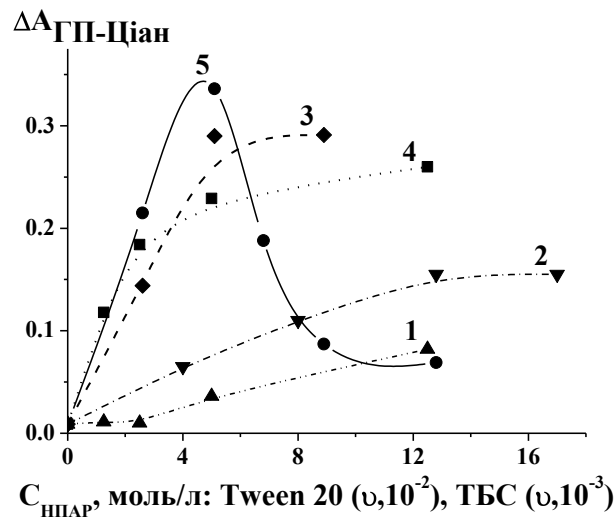


Рис. 3.11. Залежність оптичної густини ГП після контакту з барвником від концентрації НПАР у золі: Tween 20 (1); P123 (2); F127 (3); суміш Tween 20 і F127 (4); суміш F127 і Tween 20 (5). Концентрації, моль/л: F127 - $2,6 \cdot 10^{-3}$ (4), Tween 20 - $5 \cdot 10^{-2}$ (5); ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.); рН=7,0.

Для плівок, одержаних із золів, що не містили НПАР сорбція барвника майже не спостерігається. Для плівок, одержаних із золів, що містять зростаючі концентрації Tween 20, P123 або F127 (від $2,6 \cdot 10^{-3}$ до $0,125$ моль/л), оптична густина ГП після контакту з розчином барвника збільшується, а для P123 та F127 має вигляд кривих з насиченням (рис. 3.11. криві 1-3). Найбільша оптична густина спостерігалася для ГП, одержаних з золів у присутності F127, що корелює з відомостями про більший діаметр сферичної міцели даного ТБС порівняно з Tween 20 при ККМ₁ (див розділ 2, табл. 2.1). Найбільше значення $\Delta A_{\text{ГП-Ціан}}$ фіксували для ГП, синтезова

них із золів, що містили суміш НПАР лінійної та розгалуженої будови, а саме F127 і Tween 20 (рис.1, крива 5). Даний ефект може бути викликаний синергічним впливом суміші F127 та Tween 20 та утворенням змішаних міцел F127-Tween 20 більшого діаметру, видалення яких, відповідно, сприяло утворенню пор більшого діаметру у синтезованому матеріалі. Збільшення розміру міцел може бути обумовлене підвищенням гнучкості С-С-С (вуглецевих) ланцюгів ТБС при введенні Tween 20, який містить більш

рухливі С-О-С зв'язки [171]. Найбільшу сорбцію барвника спостерігали для ГП, одержаних з золів з молярним співвідношенням Tween 20:F127=10:1. При подальшому збільшенні частки F127 в золі (Tween 20:F127>10:1) спостерігали зменшення сорбції барвника ГП. Схожий ефект спостерігали також при збільшенні концентрації ПЕ у золі (стор 73). Очевидно, при збільшенні концентрації органічних добавок у золі, повнота їх видалення зменшується, що, відповідно, зменшує ступінь зшивки матеріалу і призводить до зменшення впорядкованості [172] та зміни морфології пор матеріалу.

Досліджували вимивання Ціан з поверхні ГП, що характеризувались найбільшою його сорбцією. Оскільки, як відомо, визначення формальдегіду за реакцією окиснення-віднолення барвника рекомендується проводити у кислому середовищі (розділ 1, стор 34-35), вимивання Ціан досліджували при рН=2,5.

Таблиця 3.3

Ступінь вимивання Ціан з поверхні ГП, одержаних у присутності різних типів НПАР та їх суміші; рН=2,5

Типи НПАР	Концентрація НПАР у золі, моль/л	a_{\max} , $\mu\text{моль/г}$	Ступінь вимивання Ціан, %
Tween 20	0,125	2,0	32,0
Pluronic 123	0,0125	3,5	20,9
Pluronic F 127	0,005	6,7	24,5
Pluronic F 127:Tween 20	0,0026:0,05	5,0	7,4
Pluronic F 127:Tween 20	0,0051:0,05	7,7	11,1

На основі проведених досліджень встановили, що максимальна ємність за барвником та його мінімальна десорбція досягається для ГП, одержаних із золей з молярним співвідношенням Tween 20:F127 =20:1. Ємність таких ГП за Ціан становить 7,7 $\mu\text{моль/г}$, а ступінь десорбції не перевищує 7,4%.

Плівки, одержані із золей, що містили Tween 20:F127=20:1 визначили як оптимальні і використовували у подальшій роботі. Після сорбції барвника ГП попередньо витримували 30 хв при рН=2,5. При цьому оптична густина ГП набувала постійного значення.

Час встановлення сорбційної рівноваги за барвником на ГП, синтезованих за оптимальних умов, становить 30 хв. Ізотерми сорбції Ціан на поверхні ГП, одержаних з золів, що містили суміші НПАР, представлені на рис. 3.12.

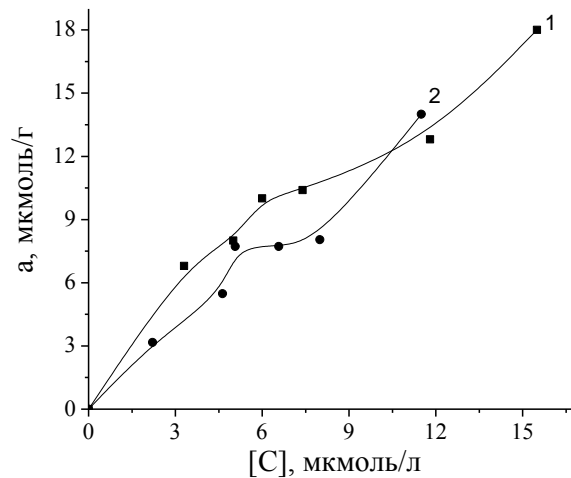


Рис. 3.12. Ізотерми сорбції Ціан на поверхні ГП, одержаних із золей, що містили: Tween 20:F127=20:2 (1) та Tween 20:F127=20:1 (2); ПВСК:ПССК= 1,00:0,65 (% , мас.), $V_{\text{в.ф.}}=5$ мл, $m_{\text{плівки}}=1$ мг, рН=7,0.

Ізотерми можна віднести до S_3 -типу [173]. Ємність ГП за моношаром барвника склала: 10 мкмоль/г (для золю, що містив Tween 20:F127=20:2) і 7,7 мкмоль/г (для золю, що містив Tween 20:F127=20:1).

Отже, на основі систематичних досліджень встановлено, що для забезпечення максимальної ємності ГП за моношаром барвника (7,7 $\mu\text{моль/г}$) та мінімальної його десорбції (7,4%) доцільно одержувати ГП із золей з молярним співвідношенням F127:Tween 20=1:20.

3.5. Характеризація гібридних плівок фізико-хімічними методами

Впорядкованість, наявність функціональних груп, рівномірність та діаметр пор одержаних ГП досліджували методами інфрачервоної спектроскопії, атомно-силової, скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії.

Для підтвердження ступеня структурованості плівок та присутності ПЕ після видалення темплатів ПАР застосовували метод ІЧ-спектроскопії. На рис. 3.13. представлені ІЧ-спектри ГП, синтезованої у присутності суміші НПАР, виміряні відразу після синтезу (рис. 3.13, спектр 1) і після видалення темплатів шляхом вимивання EtOH-H₂O-HCl (рис. 3.13, спектри 2-4).

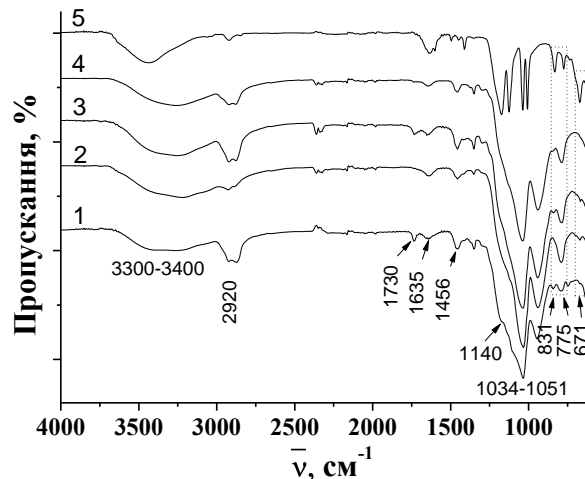


Рис 3.13. ІЧ-спектри ГП до (1) та після (2-4) вимивання, а також ПССК (5). Концентрації в золі Tween 20+F127, моль/л: 0,05+0,0027 (1), 0,05+0,0027 (2), 0,05+0,0054 (3), 0,05+0,0081 (4); ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% , мас.).

У спектрі свіжоодержаного ГП присутні смуги поглинання на ділянці 3500-2900 і 1730-1140 і 671-831 см⁻¹, які характеризують як коливання самих молекул НПАР, ПЕ, так і їх взаємодію з елементами кремнеземної матриці. Смуги поглинання в ділянці 1635 і 3400 см⁻¹ характеризують деформаційні і валентні коливання молекул фізично сорбованих молекул води.

Відомо, що структурування кремнеземних плівок у процесі їх самоорганізації призводить до утворення силікатної просторової сітки, яка

може містити 3-, 4-, 5-, і шестичленні кільця SiO_4 тетраедрів [174]. Процес їх утворення відображається у довгохвильовому зсуві положення максимуму коливальних мод Si-O-Si ($1035\text{-}1080\text{ см}^{-1}$), який пов'язаний з кутом зазначеного зв'язку, обумовленим рухом місткового атома кисню силосанових груп. Як видно з представлених спектрів, зсув максимуму смуги валентних коливань Si-O-Si після видалення темплатів складає 17 см^{-1} (при 1034 см^{-1} для ГП перед вимиванням та при 1051 см^{-1} після вимивання), що свідчить про високий ступінь впорядкованості плівок.

Після вимивання смуги поглинання НПАР в спектрі не спостерігали (рис. 3.13, спектри 3,4). У ІЧ спектрах ГП після вимивання темплатів наявні максимуми при $671, 775, 831$ і 1140 см^{-1} , що можуть бути віднесені до коливань C-H 1-4 заміщеного бензолу і S=O сульфонатної групи ПССК (рис. 3.13, спектр 5) [175]. Наявність даних максимумів свідчить про присутність у плівках ПЕ - активних центрів сорбції барвника. Також одержували ІЧ-спектри плівок, видалення НПАР з яких проводили прожарюванням замість вимивання водно-етанольним розчином (рис. 3.14).

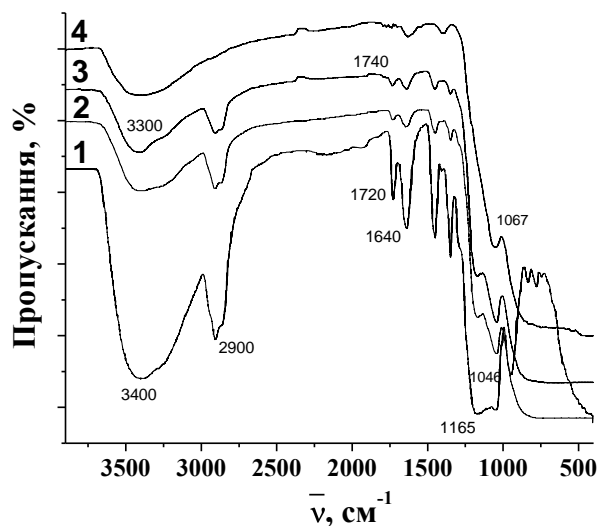


Рис. 3.14. ІЧ-спектри ГП до (1) та після температурної обробки (по 2 год) при: 100°C (2), 200°C (3), 350°C (4). Концентрації в золі, моль/л: F127 - $2,6 \cdot 10^{-3}$, Tween 20 - $5 \cdot 10^{-2}$; ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.).

Як видно з представлених ІЧ-спектрів, в результаті видалення темплатів прожарюванням спостерігали схожі закономірності, як і при вимиванні EtOH-H₂O-HCl. Так в процесі прогрівання Δ зсуву максимуму смуги валентних коливань Si-O-Si складає 21 см⁻¹, що може свідчити про досить високий ступінь структурування плівки. Після кальцинації при 350°C смуги поглинання темплатів НПАР в спектрі не спостерігали (рис. 3.14, криві 3,4). Перерозподіл смуг поглинання на ділянці 3400-3300 см⁻¹ підтверджує звільнення пористої структури ГП від молекул води, НПАР і її доступність для гостьових молекул барвника. У результаті проведених досліджень було встановлено, що Δ зсуву максимуму смуги валентних коливань Si-O-Si при вимиванні або випалюванні темплатів є майже однаковим. Цей факт свідчить про однакову ступінь структурування матеріалів. У подальшій роботі використовували вимивання як більш зручний та швидкий спосіб видалення темплатів.

Одержані плівкові покриття досліджували просвічуючим електронним мікроскопом (ПЕМ). На рис. 3.15. наведені зображення підложки для вимірювань до (а) та після нанесення плівок (б-і). На всіх приведених рисунках шкала складає 50 нм.

На даних рисунках білі ділянки відображують пори, а чорні – Si-O-Si скелет матриці. Наведені ПЕМ зображення плівок, синтезованих у відсутності НПАР свідчать про відсутність пор у матеріалі (рис. 3.15 б). Плівки, синтезовані у присутності Tween 20 ($C=0,050$ моль/л), характеризувалися діаметром пор 2-3 нм (рис. 3.15 в). Збільшення концентрації Tween 20 до 0,075 моль/л у золі дозволяє одержувати матеріали з більшим діаметром, 3-4 нм (рис. 3.15 г). Діаметр пор плівок, одержаних у присутності F127, зростає із збільшенням концентрації НПАР у золі, аналогічно плівкам, одержаних у присутності Tween 20. При збільшенні концентрації F127 від 0,0026 до 0,0081 моль/л діаметр пор сорбентів зростає від 3-5 нм до 8-10 нм (рис 3.15 д і є). Найкраще сформованою гексагональною структурою з діаметром пор $\sim 4-5$ нм характеризуються ГП, синтезовані у присутності $C_{F127}=0,0054$ моль/л (рис. 3.15 е).

Методом СЕМ оцінили топографію поверхні ГП.

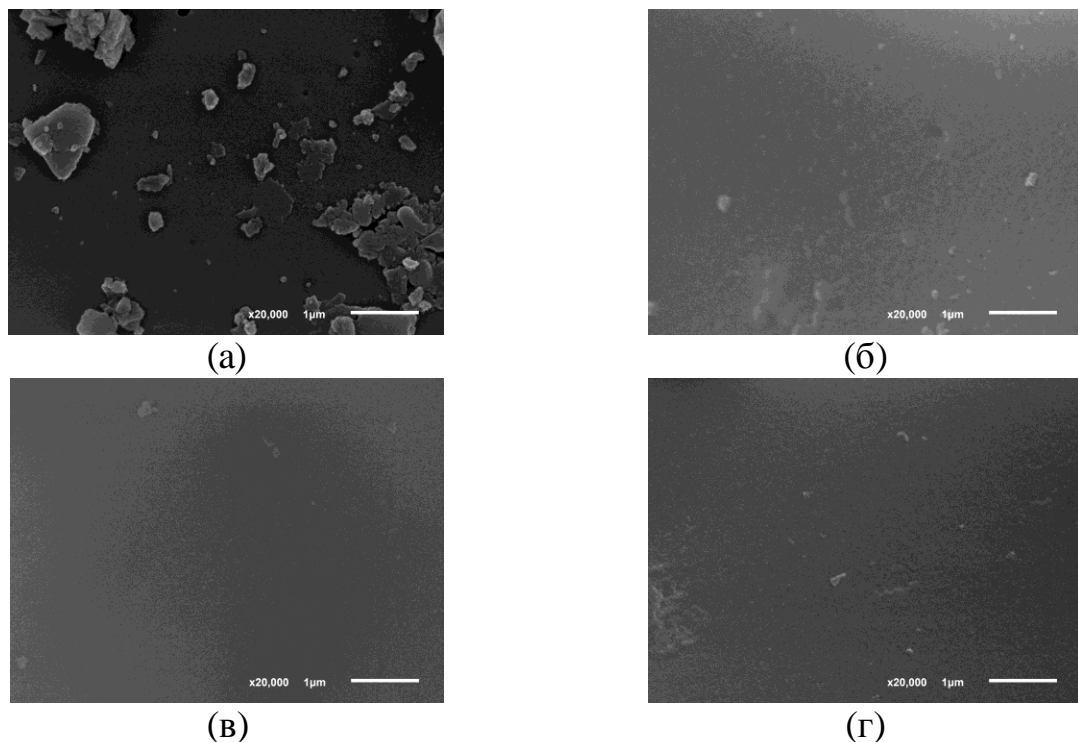


Рис. 3.16. Зображення ГП, що містили у вихідному золі Tween 20 (а) та суміш Tween 20 і F127 (б-г), одержане скануючим електронним мікроскопом. Концентрації, моль/л: Tween 20 - $5 \cdot 10^{-2}$ (а-г); F127 - $2,6 \cdot 10^{-3}$ (б), $5,4 \cdot 10^{-3}$ (в), $8,1 \cdot 10^{-3}$ (г); ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.).

Як видно з рис. 3.16 ГП, синтезовані з використанням суміші НПАР: Tween 20 і F127 (б-г) є більш рівномірними та менш крижкими, ніж плівки, синтезовані у присутності лише Tween 20 рис. 3.16 (а). Така характеристика є важливою для одержання відтворюваних результатів при застосуванні ГП в оптичних методах аналізу. Пустоти на поверхні ГП розміром 0,1-0,2 μm обумовлені конденсацією силікатної матриці навколо бульбашок повітря у золі.

Результати напів-кількісного елементного аналізу, виконаного за допомогою інтегрованого у SEM енергодисперсійного спектрометра свідчать, що при збільшенні концентрації НПАР у золі (Tween 20:F127 від 14:0,0, 20:1, 20:2, до 20:3) відсоткове співвідношення C/Si (нормалізоване) також збільшується (від 1,1, 2,4, 2,4 до 3,1 відповідно).

Отже, за даними ПЕМ, плівки, синтезовані з використанням суміші Tween 20 та F127 характеризувались найбільшим діаметром пор. В той же час, структурованість матеріалів, синтезованих у присутності тільки F127 є кращою. За даними SEM плівки, синтезовані у присутності суміші НПАР є більш рівномірними.

3.6. Висновки до розділу 3

Нанесення золу за допомогою мініцентрифуги дозволяє одержувати матеріали, які характеризуються рівномірною будовою а також оптимальними і відтворюваними сорбційними і оптичними характеристиками по відношенню до модельної сполуки - діоксазафосфоканового похідного ціанінового барвника. Прогрівання плівок при температурі 70°C дозволяє пришвидшити процес структурування плівки. Сорбція одержаними ГП відбувається не тільки на поверхні, а і всім її об'ємом.

Введення суміші сульфонатних ПЕ у золь, а саме ПВСК =1,00 і ПССК=0,65 (% , мас.) сприяє значному покращенню сорбції ціанінового

барвника, у порівнянні з плівками, одержаними без ПЕ та підвищує прозорість плівок у видимій області спектру.

Молярне співвідношення НПАР у золі значно впливає на сорбцію і стійкість до вимивання ціанінового барвника з ГП. Використання суміші НПАР: Tween 20 розгалуженої будови та триблок сополімеру Pluronic F127 лінійної будови сприяє утворенню, рівномірних, мезопоруватих плівок. На прикладі сорбції ціанінового барвника продемонстровано, що введення в золь НПАР у молярному співвідношенні Tween 20:Pluronic F127 = 20:2 сприяє одержанню плівок, які мають більшу сорбційну ємність за аналітом, ніж плівки, синтезовані у відсутності або присутності одного типу НПАР.

Висока сорбційна ємність за модельною сполукою, мінімальне її вимивання та структурні характеристики ГП, синтезованих у присутності двох типів НПАР, може свідчити про перспективність таких покриттів для сорбції катіонних барвників інших типів та їх подальше аналітичне застосування.

РОЗДІЛ 4. СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК, МОДИФІКОВАНИХ КАТІОННИМИ БАРВНИКАМИ

Визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах та лікарських препаратах – актуальна задача аналітичної хімії. Як було показано у розділі 1, підрозділі 1.6, найбільш описаними у літературі є спектрофотометричні та люмінесцентні методики для визначення формальдегіду у водних розчинах. Їх принцип визначення найчастіше ґрунтується на реакціях дериватизації та окиснення-відновлення органічних реагентів з подальшим детектуванням продуктів реакції. Найбільш перспективним та експресним є метод, що ґрунтується на реакціях окиснення-відновлення. Перенесення реакцій такого типу на поверхню підложки є перспективним для розробки чутливого елемента оптичного сенсору. У попередньому розділі роботи на прикладі ціанінового барвника було показано, що для міцного закріплення, утримування та збереження хімічних властивостей реагенту у плівці, в золь SiO_2 доцільно вводити сульфонатні ПЕ. У даному розділі вивчали та порівнювали окисно-відновні властивості ряду катіонних барвників на поверхні ГП та можливість їх застосування для розробки методики СФ визначення формальдегіду.

4.1. Окисно-відновні характеристики ціанінового барвника у водному розчині та на поверхні гібридних плівок

4.1.1. Окисно-відновні характеристики ціанінового барвника у водному розчині у присутності різних окисників. Відомо, що CH_2O має прискорюючий вплив на реакцію окиснення катіонних барвників. Досліджували дію різних окисників на поведінку модельної сполуки у присутності та відсутності CH_2O . Як модельну сполуку використовували

ціаніновий барвник (Ціан), аналогічно розділу 3, спектри поглинання якого не змінюються у широкому діапазоні рН.

При виборі окисників керувались такими вимогами до них, як стійкість у водних розчинах, відсутність власного поглинання у видимій ділянці спектру, високий окисно-відновний потенціал та значне прискорення реакції окиснення у присутності CH_2O . Найбільш доцільно проводити окиснення у слабо-кислому та кислому середовищі, оскільки за таких умов більшість окисників характеризується високими формальними окисно-відновними потенціалами. У той же час проводити дослідження нижче $\text{pH}=1,0$ недоцільно, оскільки це не сприятливо впливатиме на стійкість синтезованих плівок. Окиснення Ціан проводили у водних розчинах при $\text{pH}=3,0$. У табл. 4.1. наведені рівняння напівпар реакцій обраних окисників, їхні нормальні і формальні окисно-відновні потенціали при $\text{pH}=3,0$. З літератури відомо [176], що окиснення CH_2O може відбуватися у дві стадії, табл. 4.1. (реакції 8 та 9). Можна припустити, що найбільш ефективно окиснення протікатиме у присутності того окисника, для якого різниця потенціалів напівпар окисника і CH_2O буде більшою. При цьому враховували потенціали 1-ї та 2-ї стадій повного окиснення CH_2O до CO_2 . В останніх двох стовпчиках наведені різниці окисно-відновних потенціалів напівпар окисників і CH_2O (за 1 та 2 стадіями ($\Delta E^{\circ'}(1)$ та $\Delta E^{\circ'}(2)$)).

Таблиця 4.1

Нормальні (E° , В) та формальні ($E^{\circ'}$, В) окисно-відновні потенціали досліджених окисників та різниці окисно-відновних потенціалів напівпар окисників і формальдегіду; $\text{pH}=3,0$

№	Рівняння напівпар реакцій	n (e ⁻)	E° , В	$E^{\circ'}$, В	$\Delta E^{\circ'*}$ (1), В	$\Delta E^{\circ'*}$ (2), В
1	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	2	1,77	1,59	1,76	1,57
2	$\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^-$	2	1,358	1,36	1,528	1,335

Продовження таблиці 4.1						
№	Рівняння напівпар реакцій	n (e ⁻)	E ^o , В	E ^{o'} , В	ΔE ^{o'*} (1), В	ΔE ^{o'*} (2), В
3	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	1,45	1,27	1,44	1,25
4	$\text{Br}_2 = 2\text{Br}^-$	2	1,087	1,087	1,257	1,064
5	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	1,08	0,90	1,07	0,88
6	$\text{I}_2 = 2\text{I}^-$	2	0,621	0,621	0,791	0,598
7	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	6	1,44	1,23	1,43	1,24
8	(I) $\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ = \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	2	-0,01	-0,17	-	-
9	(II) $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$	2	-0,2	0,023	-	-

Примітки: $\Delta E^{o'*}(1) = E^{o'}_{\text{Ox-Red}} - E^{o'}_{\text{HCOOH/HCOH}}$; $\Delta E^{o'*}(2) = E^{o'}_{\text{Ox-Red}} - E^{o'}_{\text{CO}_2/\text{HCOOH}}$.

З наведеної таблиці видно, що найбільша різниця формальних окисно-відновних потенціалів напівпар окисників та CH_2O за 1-ю та 2-ю стадіями окиснення останнього спостерігається для напівпар $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$, BrO_3/Br_2 та $\text{Cl}_2/2\text{Cl}$. Оскільки з водними розчинами галогенів працювати не досить зручно, у подальшому увагу зосередили на H_2O_2 та інших окисниках.

На рис 4.1. представлені спектри поглинання розчинів Ціан після контакту з окисниками.

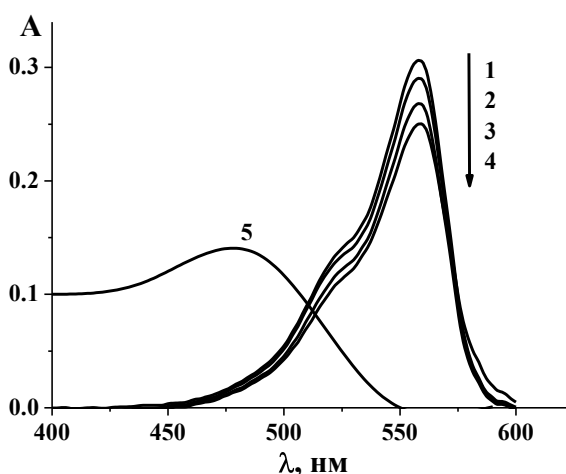


Рис 4.1. Спектри поглинання розчинів Ціан за відсутності (1) та у присутності окисників: H_2O_2 (2), KIO_3 (3), KBrO_3 (4), NaNO_2 (5). Концентрації, моль/л: Ціан - $5 \cdot 10^{-6}$, окисники - $1 \cdot 10^{-2}$; pH=3,0, $\tau=5$ хв.

З рис 4.1. видно, що найбільш помітні зміни у спектрах поглинання барвника спостерігали при дії NaNO_2 (крива 5), що супроводжувалося зміною спектру поглинання та появою нового максимуму при 475 нм. Дані зміни викликані інтенсивним окисненням барвника нітрит-іоном. У присутності KIO_3 і KBrO_3 (криві 3 і 4) спостерігали незначне зменшення оптичної густини розчину барвника при 559 нм. Як видно з кривої 2, H_2O_2 майже не змінює спектр поглинання барвника, отже, за даних умов окиснення не відбувається.

Досліджували вплив CH_2O на інтенсивність знебарвлення Ціан у присутності зазначених вище окисників. Як аналітичний сигнал використовували різницю ступенів знебарвлення Ціан у присутності досліджених окисників (A1) і суміші окисник+ CH_2O (A2) та розраховували як $\Delta A_{559, \%} = A2 - A1$. Одержані дані наведені на рис. 4.2. а.

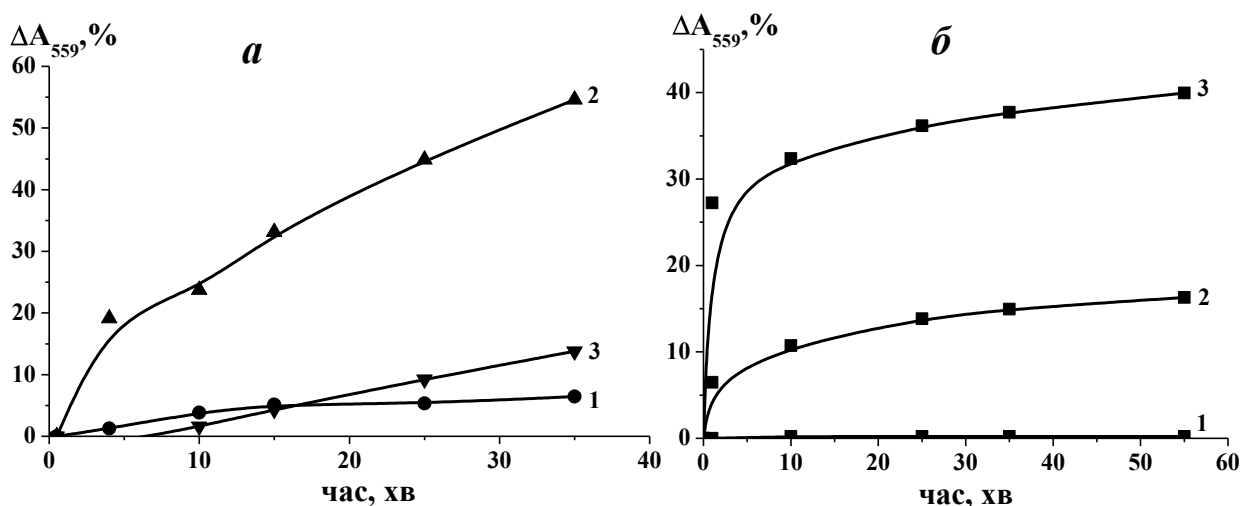


Рис 4.2. Вплив CH_2O на ступінь знебарвлення Ціан в розчині у присутності окисників від часу контакту з: KIO_3 (1), KBrO_3 (2), H_2O_2 (3) (а) та ступінь знебарвлення розчинів Ціан від часу за відсутності (1) та у присутності KBrO_3 (2), і $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ (3) (б). Концентрації, моль/л: Ціан- $5 \cdot 10^{-6}$, окисники- $1 \cdot 10^{-2}$ (а), KBrO_3 - $1 \cdot 10^{-3}$ (б), CH_2O - $1 \cdot 10^{-4}$; pH=3,0.

У присутності нітрит-іону вплив CH_2O на досліджувану систему помічений не був. З залежності на рис. 4.2. (а) видно, що найбільш помітний вплив CH_2O на окиснення барвника спостерігається у присутності KBrO_3 , що також раніше було відмічено у літературі [88-94]. Так на прикладі системи:

родамін 6Ж, бромат, CH_2O авторами [92] була запропонована формальна схема реакції окиснення-відновлення (рис. 4.3) .

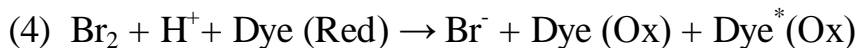
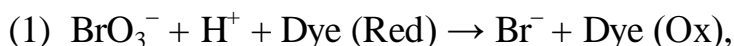


Рис. 4.3. Схема окиснення родаміну 6Ж у присутності KBrO_3 і CH_2O , де $\text{Dye}^* (\text{Ox})$ – окиснена люмінесцююча форма родаміну 6Ж [92].

Згідно даної схеми, окиснення барвника відбувається молекулярним бромом, що утворюється в ході реакції бромату з CH_2O . Проте, як було нами встановлено, використання Br_2 у якості окисника не призводить до аналогічного результату. Очевидно, приведена схема перетворень є скороченою і реакція може йти багатостадійно з утворенням активних проміжних частинок, таких як атомарний бром, і може бути віднесена до індукованих реакцій [177].

Залежність ступеню знебарвлення розчину Ціан у присутності KBrO_3 та суміші $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ від часу контакту розчинів представлена на рис. 4.2 (б), з якого видно, що введення CH_2O у реакційну суміш збільшує ступінь знебарвлення Ціан на 22% (криві 2 та 3). Даний ефект свідчить про безпосередню участь CH_2O в реакції окиснення барвника і може бути пов'язаний з його підсилюючою дією у присутності KBrO_3 , можливо, аналогічно схемі, приведений на рис. 4.3. Надалі як окисник використовували KBrO_3 та проводили порівняння окисно-відновних властивостей Ціан у водному розчині та на поверхні ГП.

4.1.2. Окисно-відновні властивості ціанінового барвника на поверхні гібридних плівок у присутності KBrO_3 та формальдегіду.

У спектрах поглинання ГП-Ціан після контакту з KBrO_3 і CH_2O (рис. 4.4. а) спостерігали аналогічні зміни, що і в розчинах. На рис. 4.4. (б)

приведені залежності ступенів знебарвлення ГП-Ціан від часу контакту з водою, розчином KBrO_3 і сумішшю $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$.

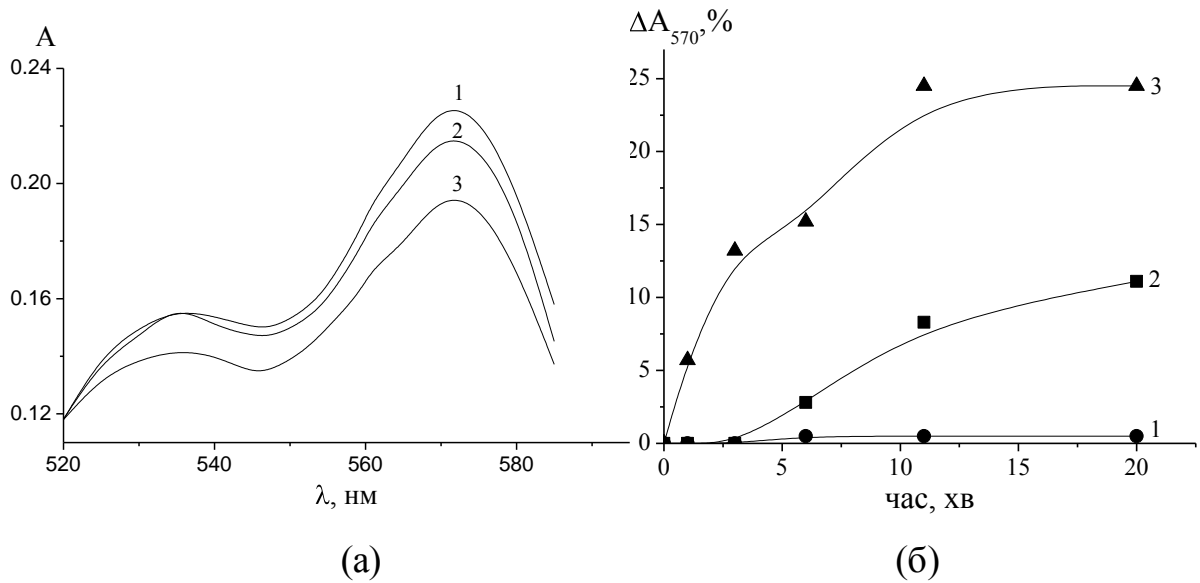


Рис. 4.4. Спектри ГП-Ціан у відсутності (1) та за присутності у розчині KBrO_3 (2) і $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ (3) (а) та зміна ступеню знебарвлення ГП-Ціан від часу контакту з водою (1), розчином KBrO_3 (2) і $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ (3) при $\text{pH}=3,0$ (б). Концентрації, моль/л: $\text{KBrO}_3 - 1 \cdot 10^{-3}$, $\text{CH}_2\text{O} - 1 \cdot 10^{-4}$.

Як видно з рис. 4.4.(б), кут нахилу початкових ділянок кінетичних кривих окиснення Ціан на поверхні ГП є меншим, ніж для водних розчинів (рис. 4.2. б). У присутності лише KBrO_3 спостерігається певний час затримки окиснення барвника (рис. 4.4 б, крива 2), а у присутності CH_2O знебарвлення відбувається одразу після зливання реагентів (рис. 4.4 б, крива 3), як і для водних розчинів. Ступінь знебарвлення Ціан у присутності CH_2O є на 15% більший, ніж за його відсутності (рис. 4.4 б, криві 2 та 3). На основі цих даних можна робити висновок, що CH_2O каталізує утворення проміжного продукту окиснення бромату, який більш активно окиснює барвник у плівці, ніж сам BrO_3^- , аналогічно механізму, наведеному на схемі (рис. 4.3). Слід зазначити, що час встановлення рівноваги реакції окиснення Ціан на поверхні ГП складає 15 хв, що є у 3 рази швидше, ніж у розчині, і свідчить про вплив самої поверхні на швидкість перебігу цього процесу.

Отже, на прикладі модельної системи діоксафосфоканового прохідного ціанінового барвника була показана принципова можливість використання ГП, модифікованих катіонним барвником, для визначення CH_2O з використанням реакції окиснення-відновлення у присутності BrO_3^- . Надалі проводили дослідження з вибору найбільш оптимального катіонного барвника, для розробки чутливого елементу оптичного сенсору на формальдегід з найкращими хіміко-аналітичними характеристиками.

4.2. Сорбція та окисно-відновні властивості основних барвників у розчині та на поверхні гібридних плівок.

Вибір барвника проводили керуючись наступними вимогами:

1.) високий молярний коефіцієнт поглинання розчину барвника, що важливо для детектування його мікрокількостей на поверхні ГП;
2.) міцне закріплення барвника в плівці і його утримування на поверхні у нейтральному і слабнокислому середовищі;
3.) участь сорбованого барвника у реакціях окиснення-відновлення у присутності окисника та суттєвий вплив CH_2O на швидкість цієї реакції, що повинно супроводжуватися помітною зміною забарвлення модифікованого ГП.

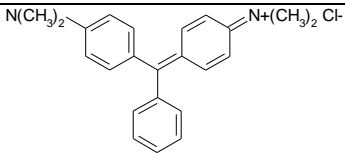
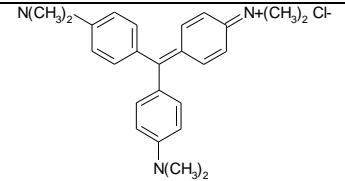
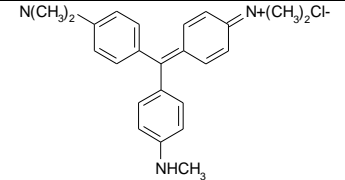
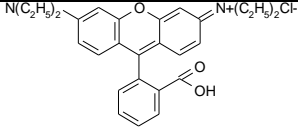
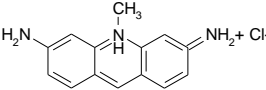
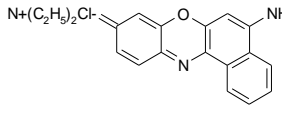
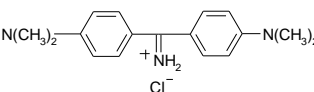
Гібридні плівки для сорбції катіонних барвників одержували за умов, які були оптимізовані у розділі 3. Як окисник використовували KBrO_3 .

4.2.1. Сорбція і окисно-відновні властивості катіонних барвників на поверхні гібридних плівок. При виборі барвника з оптимальними хіміко-аналітичними характеристиками для СФ визначення CH_2O крім ціанінового були досліджені основні барвники ді- та тріарилметанового, ксантенового, акридинового та оксазинового класів, структурні формули яких наведені у табл. 4.2. Застосування таких систем на поверхні SiO_2 плівок є перспективним для розробки чутливих елементів

оптичних сенсорів для визначення CH_2O і на сьогоднішній день не описано в літературі.

Таблиця 4.2

Катіонні барвники, використані в роботі

Клас	Назва	Структурна формула	λ_{max} , нм
Тріарилметанові Барвники - похідні ди- та тріаміно- тріарилметану	Малахітовий зелений (МЗ)		605
	Кристалічний фіолетовий (КФ)		590
	Метилловий фіолетовий (МФ)		585
Ксантеновий	Родамін В (РВ)		543
Акридиновий	Трипафлавін (Т)		450
Оксазиновий	Нільський блакитний (НБ)		440
Діарилметановий	Аурамін (А)		434

З літератури відомо, що досліджувані барвники здатні окиснюватись у водних розчинах та характеризуються високими молярними коефіцієнтами поглинання [141]. З метою вибору барвника, що найбільш інтенсивно сорбується та утримується на поверхні ГП, сорбцію та вимивання барвників порівнювали на двох типах плівок – SiO_2 та ГП. Як аналітичний сигнал використовували різницю оптичної густини плівок до та після сорбції барвників $\Delta A_{\lambda_{\text{max}}}$, більш детальні розрахунки якої приведені у розділі 2.

Інтенсивність оптичної густини ГП та SiO_2 після контакту з розчинами відповідних барвників приведена на рис. 4.5.

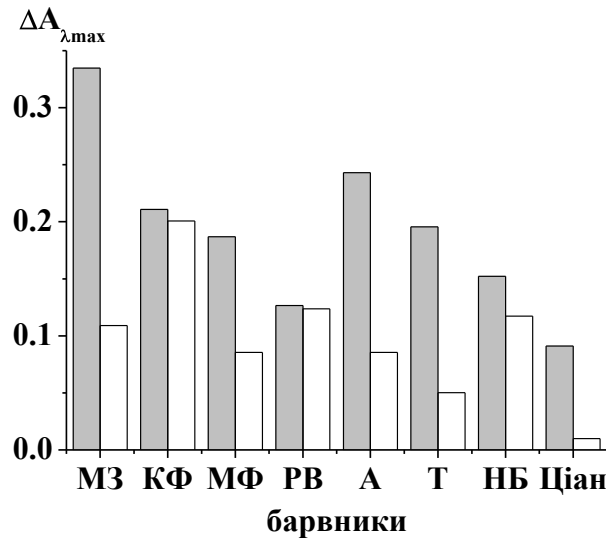


Рис. 4.5. Інтенсивність оптичної густини ГП (■) та SiO_2 (□) після контакту з розчинами відповідних барвників; $\text{pH}=6,0$, $C_{\text{барвн}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

З рис. 4.5 видно, що оптична густина ГП після контакту з розчинами досліджених барвників була в 1,5-9,0 разів більшою, ніж для плівок SiO_2 . За здатністю сорбуватись на поверхні ГП, ніж на SiO_2 барвники можна розмістити у наступний ряд: $\text{Т} > \text{МЗ} > \text{А} > \text{МФ} > \text{НБ} > \text{РВ}$, КФ. Сорбція РВ та КФ на поверхні ГП та SiO_2 майже однакова, що є очікуваним результатом, оскільки дані барвники, як відомо, проявляють високу спорідненість до силікатних матеріалів [141].

Оскільки одержані ГП планували використовувати у кислому середовищі, міцність закріплення барвників на поверхні SiO_2 та ГП вивчали у водних розчинах сульфатної кислоти при $\text{pH}=2,0$. На рис. 4.6. наведена залежність ступеня вимивання барвників з поверхні ГП та SiO_2 .

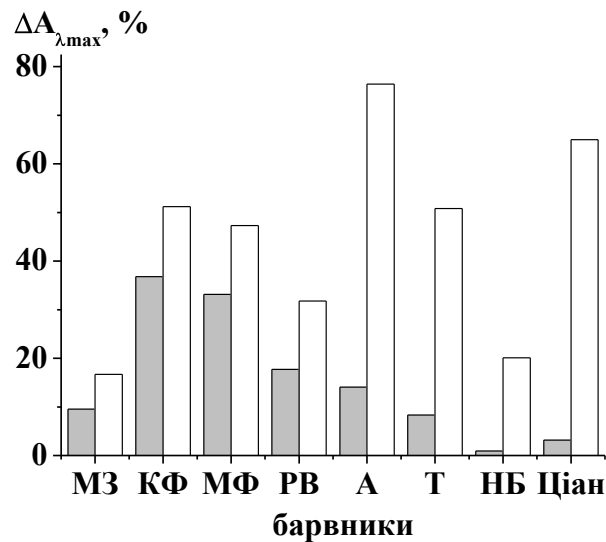


Рис. 4.6. Ступінь вимивання барвників з ГП (■) та SiO₂(□) після 40 хв контакту з водними розчинами H₂SO₄; рН=2,0.

З рисунку видно, що вимивання барвників з ГП було значно меншим, ніж для плівок SiO₂. За здатністю до утримування на поверхні ГП, на підставі результатів досліджень адсорбції та вимивання, вивчені барвники можна розмістити у наступний ряд: НБ >> МЗ >> Т > А > Ціан > РВ ≥ МФ, КФ. Як критерій міцності використовували відношення інтенсивності оптичної густини ГП-барвник до ступеня вимивання барвника з поверхні при рН=2,0. Як видно, найбільш інтенсивно сорбувався та утримувався на поверхні барвник НБ, а також МЗ. Вимивання КФ і МФ може бути результатом домінування двозарядних протонуваних форм цих барвників на поверхні і часткової присутності трьохзарядної форми барвників при досліджуваному рН=2,0. Константа дисоціації протонуваних форм КФ у водному розчині: рKa₁=1,7; рKa₂=2,3, для МЗ рKa₁=1,3 [178]. Також слабкіше утримування молекул РВ, КФ і МФ очевидно, викликане утворенням на поверхні ГП їх агрегатів, тоді як МЗ найменш схильний до агрегації у водних розчинах, у порівнянні з іншими вивченими трифенілметановими барвниками [179].

Аналіз одержаних результатів підтверджує перспективність використання плівок, що містять сульфатні ПЕ для міцного закріплення катіонних барвників. Можна зробити висновок, що при адсорбційному

закріплення катіонних барвників на поверхні ГП суттєво впливає іонообмінний механізм, важливим фактором впливу є також здатність барвників до агрегації у водному розчині і на поверхні.

4.2.2. Окисно-відновні властивості катіонних барвників у розчині. При дії 0,1 моль/л KBrO_3 при $\text{pH}=1,0$ на $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л водні розчини кожного з досліджуваних реагентів помітної зміни забарвлення або знебарвлення не спостерігали, крім розчинів МЗ. Для даного барвника після додавання в досліджувану систему CH_2O було відзначено значне знебарвлення досліджуваних розчинів, що свідчить про прискорення окиснення аналогічно описаним раніше розчинам Ціан. Сам CH_2O за даних умов не впливає на спектри поглинання барвників.

Досліджено вплив окисників на спектри поглинання розчинів катіонних барвників за відсутності та присутності CH_2O . Із серії досліджених окисників (NaNO_2 , KIO_3 , KBrO_3 , H_2O_2) найбільш помітний вплив CH_2O на знебарвлення барвників при $\text{pH}=2,0$, як і для Ціан спостерігається для KBrO_3 . За часом повного знебарвлення у розчині барвники у присутності KBrO_3 і CH_2O можна розмістити у наступний ряд: МФ (10 хв) < Ціан (15 хв) < МЗ (30 хв) < КФ, РВ, Т, А (40 хв) < НБ (45 хв).

Аналіз одержаних даних свідчить, що барвники МФ та Ціан характеризувались найкращим аналітичним сигналом. З метою вибору оптимальної індикаторної системи для одержання матеріалу чутливого елемента сенсору у подальшому вплив KBrO_3 , CH_2O та їх суміші на СФ характеристики ГП, модифікованих барвниками, вивчали на барвниках, що характеризувались оптимальним утримуванням на ГП та аналітичним сигналом по відношенню до CH_2O . З огляду на результати утримування (стор. 96), у подальшому досліджували барвники МЗ, Т, А і НБ. Ступінь знебарвлення барвників на поверхні ГП розраховували за формулою

$$\Delta A, \% = \left| \frac{\Delta A^{ГП-адс} - \Delta A'^{ГП-адс}}{\Delta A^{ГП-адс}} \cdot 100 \right|, \text{ де } \Delta A^{ГП-адс} \text{ та } \Delta A'^{ГП-адс} - \text{ оптична густина ГП-}$$

Ціан, до та після контакту з досліджуваними розчинами KBrO_3 чи $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ при λ_{max} барвника. Як аналітичний сигнал використовували різницю ступенів знебарвлення ГП-барвник після контакту з розчинами KBrO_3 та $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ за формулою 2.8 (розділ 2).

Таблиця 4.3

Ступені знебарвлення барвників на поверхні ГП після контакту з розчинами KBrO_3 та $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$. Концентрації, моль/л: $\text{KBrO}_3 - 5 \cdot 10^{-3}$, $\text{CH}_2\text{O} - 1 \cdot 10^{-4}$; рН=2,0; Т=26±2°С

Барвники	$A_{\lambda_{\text{max}}1}$	$A_{\lambda_{\text{max}}2}$	$\Delta A_{\lambda_{\text{max}}}, \%$
Малахітовий зелений	33,3	12,7	20,6
Ціаніновий барвник	11,1	24,5	13,4
Родамін В	8,4	15,7	7,3
Аурамін	55,4	58,7	3,3
Трипафлавін	12,3	19,5	7,2
Нільський блакитний	3,0	3,3	0,3

Одержані дані свідчать, що як і для водних розчинів, найбільш помітні зміни в спектрах поглинання ГП-барвник після контакту з KBrO_3 , та сумішшю $\text{KBrO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ спостерігалися для системи ГП-МЗ, а також ГП-Ціан. Отже, із серії досліджуваних катіонних барвників малахітовий зелений та ціаніновий барвник найбільш інтенсивно сорбуються та міцно утримуються на поверхні ГП і вступають в окисно-відновну реакцію з броматом калію, що значно прискорюється у присутності CH_2O . Тому подальші детальні дослідження проводили саме з цими барвниками.

Знебарвлення розчину МЗ у відсутності та у присутності KBrO_3 і CH_2O представлено на рис. 4.7. Спектри поглинання розчину МЗ одержували за

умов, коли окисник характеризується достатньо високим формальним окисно-відновним потенціалом, а синтезовані плівки є стійкими.

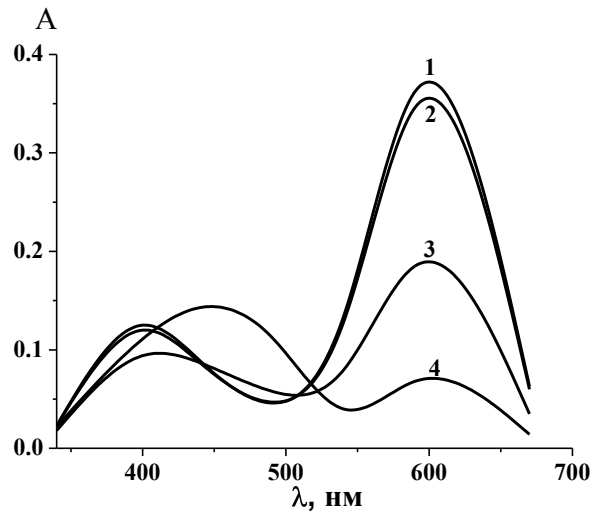


Рис. 4.7. Спектри поглинання розчинів МЗ у відсутності (1), а також у присутності CH_2O (2), KBrO_3 (3) і суміші $\text{KBrO}_3+\text{CH}_2\text{O}$ (4). Концентрації, моль/л: МЗ- $5 \cdot 10^{-5}$, KBrO_3 -0,1, CH_2O - $2 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH}=2,0$; час контакту 5 хв.

У спектрах поглинання розчинів МЗ, а також МЗ у присутності CH_2O (рис. 4.7. крива 1 та 2) спостерігаються два максимуми, а саме при 605 та 400 нм. Згідно літературних даних, ці піки відповідають катіонній формі барвника (I), представленій у резонансних формах та співіснуючій з нею монопротонованій формі (II) (рис. 4.8.).

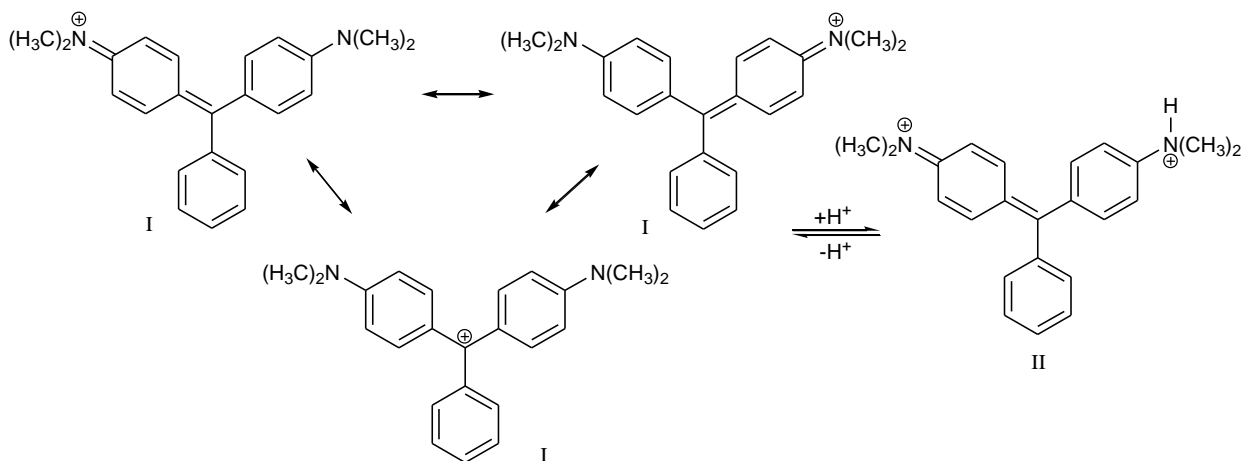


Рис. 4.8. Схема дисоціації протонованої форми малахітового зеленого.

За оптимального рН формальдегід не впливає на спектри поглинання розчину МЗ. У присутності KBrO_3 (рис. 4.7, крива 3) спостерігається зменшення поглинання при $\lambda_{\text{max}}=605$ нм та 400 нм. У присутності окисника і CH_2O (рис. 4.7. крива 4) зміни у спектрах поглинання МЗ більш помітні, ніж за відсутності CH_2O , додатково з'являється пік при 450 нм. Даний ефект, згідно літературних даних, може бути викликаний окисненням МЗ, що протікає в кислому середовищі згідно із приведеною схемою (рис. 4.9) з утворенням продукту Ш, $\lambda_{\text{max}}=450$ нм.

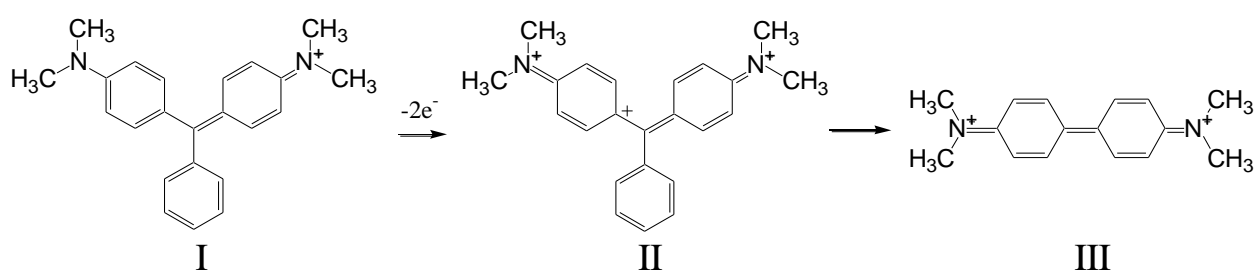


Рис 4.9. Схема окиснення малахітового зеленого [182].

Отже, за максимумами поглинання при 605 та 450 нм можна фіксувати дві форми малахітового зеленого: відновлену та окиснену відповідно. У подальшому як аналітичний сигнал використовували різницю оптичної густини максимуму при 605 нм, для якого абсолютні значення A були більшими, ніж при 450 нм.

Одержані результати для системи з ГП-МЗ порівняли з сорбційно-СФ характеристиками ГП-Ціан, описаними нами раніше у розділі 3.

4.3. Сорбція та спектрофотометричні характеристики малахітового зеленого на поверхні гібридних плівок.

4.3.1. Кислотно-основні рівноваги малахітового зеленого у водному розчині та на поверхні гібридних плівок. Малахітовий зелений відомий як індикатор для кислотно-основного титрування. Форма

(МЗ⁺) (I) синьо-зеленого кольору ($\lambda_{\max}=605$ нм). Протонована форма (II) (НМЗ²⁺) – жовта ($\lambda_{\max}=450$ нм), константа дисоціації НМЗ²⁺ у водному розчині складає: $pK_{a1}=1,3$ [178].

На рис. 4.10. наведена залежність оптичної густини розчинів МЗ (а) та ГП-МЗ (б) при $\lambda_{\max} = 440$ та 605 нм при різних значеннях рН.

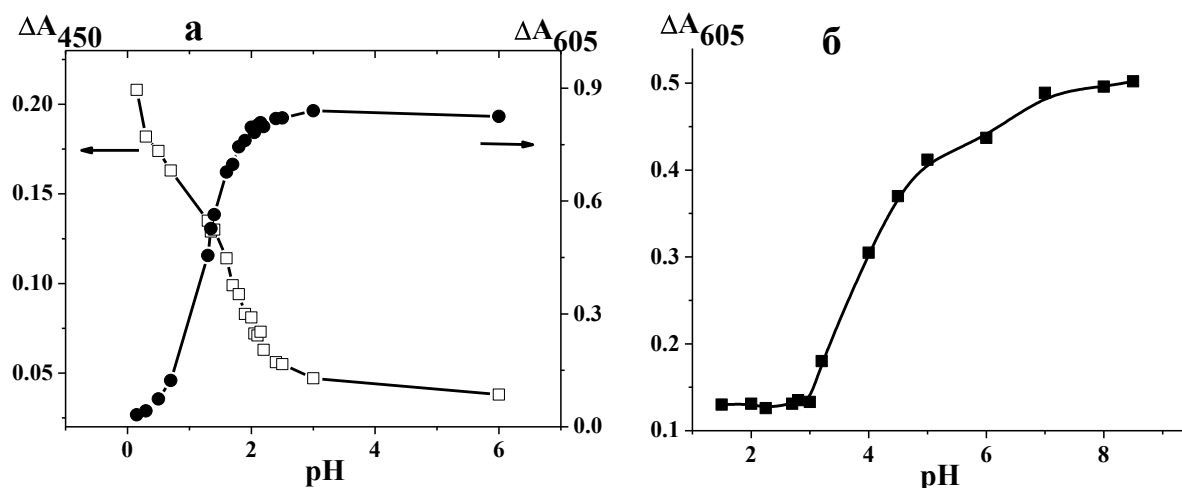


Рис. 4.10. Залежність оптичної густини розчинів МЗ (а) та ГП-МЗ (б) при різних значеннях рН; (а) $C_{\text{МЗ}}=7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На основі одержаних даних були розраховані умовні константи дисоціації (pK_a') МЗ у розчині та на поверхні ГП [150]. Для розчину МЗ $pK_a'=1,3 \pm 0,1$, що узгоджується з літературними даними [178], тоді як у плівці $\overline{pK_a'}=3,2 \pm 0,3$. З одержаних даних випливає, що за умов експерименту ($pH=2,0$) у плівці на 94% превалує двозарядна форма барвника НМЗ²⁺.

Як відомо, НПАР та ПЕ можуть впливати на положення та інтенсивність максимумів поглинання барвників, а також на їх протолітичну рівновагу. З цією метою порівнювали спектри поглинання ГП-МЗ при $pH=2,0$, а також водних розчинів МЗ у відсутності та у присутності НПАР і ПЕ при різних значеннях рН (рис. 4.11).

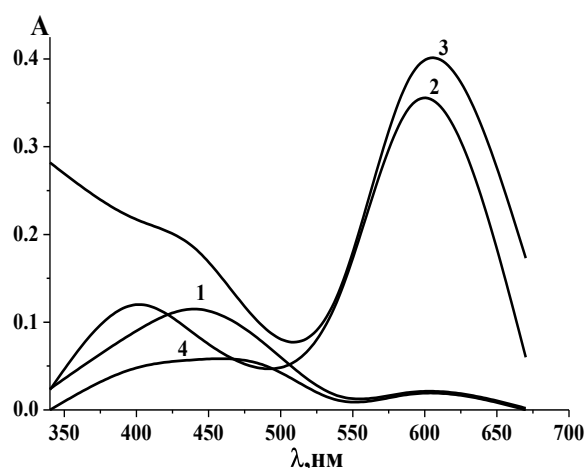


Рис. 4.11. Спектри поглинання водного розчину МЗ при рН=0,5 (1), 2,0 (2), розчину МЗ у присутності суміші НПАР та ПЕ при рН=2,0 (3) та ГП-МЗ при рН=2,0 (4); $C_{M3}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\tau(1,2,3)=15$ хв; розчин порівняння – вода.

З рис. 4.11 видно, що положення максимуму поглинання розчину МЗ при рН=2,0 у присутності НПАР і ПЕ (рис. 4.11, крива 3) при 605 нм практично не відрізняється від максимуму водного розчину барвника (рис. 4.11, крива 2). Збільшення оптичної густини у короткохвильовій ділянці спектру викликане поглинанням НПАР та ПЕ. Отже, НПАР та ПЕ мало впливають на спектри поглинання самого МЗ у розчині. У водному розчині МЗ при рН=0,5 (рис. 4.11, крива 1) максимум при $\lambda=605$ нм зменшується і спостерігається поява максимуму при $\lambda=450$ нм, що свідчить про домінування форми $HM3^{2+}$ [193]. У спектрі поглинання ГП-МЗ вже при рН=2,0 (рис. 4.11, крива 4) максимум при 450 нм значно зростає, що свідчить про домінування на поверхні ГП форми $HM3^{2+}$ в менш кислому середовищі, ніж для водних розчинів барвника. Така різниця у значеннях констант може бути обумовлена частковим пригніченням констант дисоціації $HM3^{2+}$ на поверхні ГП через солубілізацію барвника у міцелах ПАР [180, 181], що не повністю видалились при одержанні ГП, а також його взаємодією з сульфогрупами ПЕ [180]. У літературі схожий ефект - пригнічення дисоціації інкапсульованого у золь-гель матриці кислотного індикатора

метилового червоного спостерігали через його взаємодію з прекурсором [46].

Наступним етапом роботи було дослідити стійкість закріпленого на поверхні барвника до вимивання водним розчином. Для точних вимірювань дослідження проводили при 605 нм і при 590 нм при вимірюванні на КФК 2МП.

4.3.2. Вимивання малахітового зеленого з поверхні гібридних плівок. Барвник, сорбований на поверхні ГП, практично не вимивався водою при $\text{pH}=5,0\div 6,0$. При цьому, певне вимивання спостерігалось при $\text{pH}=2,0$. На рис. 4.12 наведена залежність оптичної густини ГП-МЗ при $\lambda_{\text{max}}=590$ нм, що відповідає утворенню форми MЗ^+ та при $\lambda_{\text{max}}=440$ нм, що відповідає утворенню форми HMЗ^{2+} .

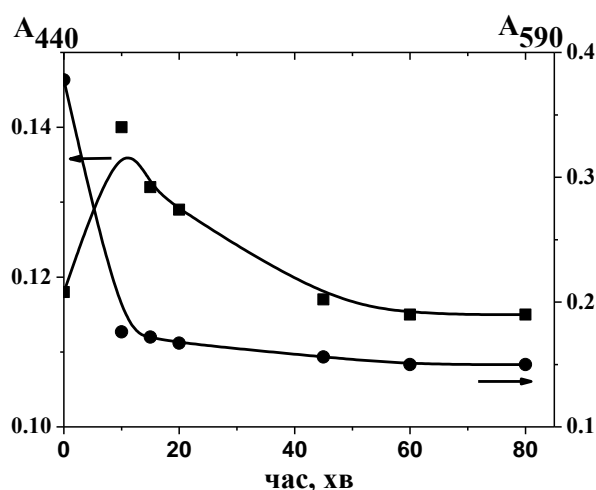


Рис. 4.12. Зміна оптичної густини ГП-МЗ від часу контакту з водою при $\text{pH}=2,0$; $C_{\text{MЗ}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T=26\pm 2^\circ\text{C}$.

З рис. 4.12 видно, що за 10 хв контакту ГП-МЗ з водою спостерігається збільшення оптичної густини плівки при $\lambda=440$ нм. За той же період часу, при $\lambda_{\text{max}}=590$ нм оптична густина ГП-МЗ зменшується. Одержані дані є результатом кислотно-основних перетворень МЗ на поверхні ГП при $\text{pH}=2,0$. Після 10 хв контакту ГП-МЗ з водою значення оптичної густини при обох довжинах хвиль зменшується, що може бути викликане частковим

вимиванням утвореної форми HMZ^{2+} і супроводжується незначним забарвленням самого водного розчину. За 40 хв контакту ГП-МЗ з водним розчином оптична густина плівки сягає постійного значення. У подальшому ГП після сорбції барвника попередньо витримували 40 хв у водному розчині при $\text{pH}=2,0$.

4.3.3. Ізотерма сорбції малахітового зеленого. Для визначення оптимального часу контакту ГП з розчином МЗ, досліджували кінетику сорбції барвника на поверхні ГП. Результати представлені на рис. 4.13.

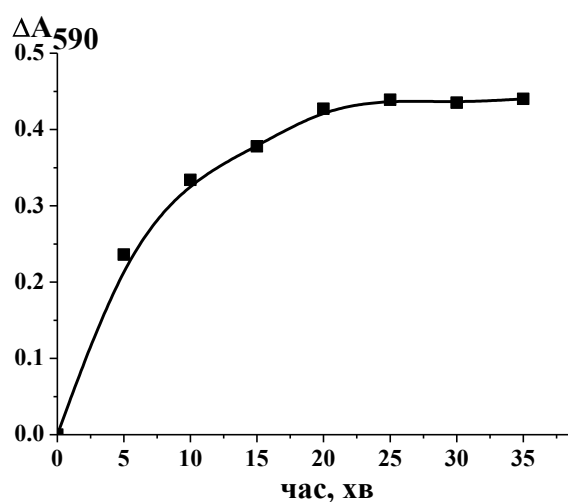


Рис. 4.13. Залежність оптичної густини ГП від часу контакту з водним розчином малахітового зеленого; $C_{\text{МЗ}}=7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=6,0$.

З рис. 4.13 видно, що час встановлення рівноваги сорбції МЗ на поверхні ГП складає 25 хв, аналогічно Ціан (розділ 3, стор 79). Була одержана ізотерма сорбції МЗ синтезованими ГП (рис. 4.14). Надалі сорбцію барвника на поверхні ГП проводили з розчинів з концентрацією $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, при якій a_{max} складала 58 мкмоль/г. При $a > 60$ мкмоль/г у плівці можливе утворення полішарів МЗ.

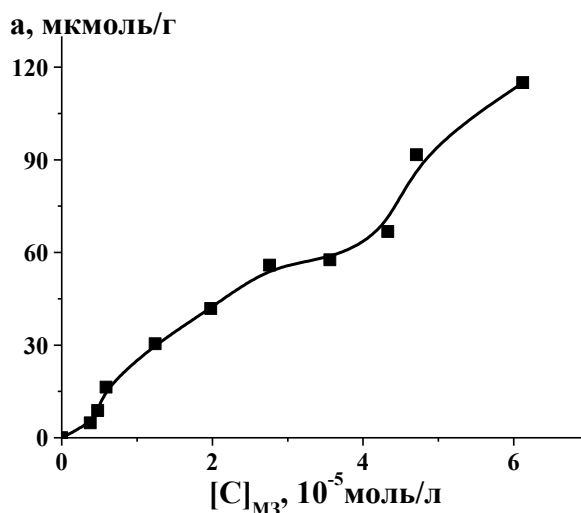


Рис. 4.14. Ізотерма сорбції МЗ на поверхні ГП; рН=6,0, V_{в.ф.}=5,0 мл, m_{плівки}=1мг.

Порівняння ізотерм сорбції Ціан (рис. 3.12 (розділ 3)) та МЗ (рис. 4.14) дає можливість зробити висновок, що ємність синтезованих ГП за моношаром останнього є у 6 разів більшою у порівнянні з ціаніновим барвником. Більший кут нахилу початкової ділянки ізотерми МЗ ($\text{tg } \alpha = 17 \pm 2$), ніж Ціан ($\text{tg } \alpha = 13 \pm 2$) на поверхні ГП також свідчить про більшу спорідненість МЗ до поверхні ГП. У свою чергу перевагою ціанінового барвника є відсутність впливу рН на його спектри.

4.4. Порівняння окисно-відновних характеристик малахітового зеленого та ціанінового барвника на поверхні гібридних плівок у присутності KBrO₃ і формальдегіду

4.4.1. Вплив часу контакту, концентрації KBrO₃ та рН на аналітичний сигнал формальдегіду. Спектри поглинання МЗ на поверхні ГП дещо відрізняються від спектрів поглинання барвника у розчині при рН=2,0 (див рис. 4.7).

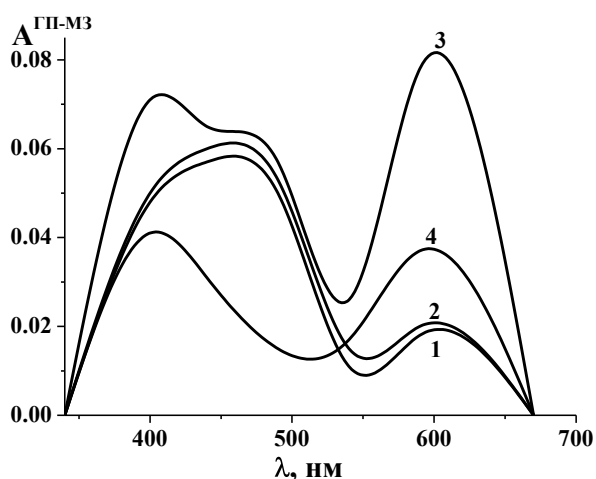


Рис. 4.15. Спектри поглинання ГП-МЗ після контакту з водним розчином рН=2,0 (1), після контакту з CH_2O (2), KBrO_3 (3) та KBrO_3 і CH_2O (4). Концентрації, моль/л: барвник - $5 \cdot 10^{-5}$, KBrO_3 - 0,1, CH_2O - $2 \cdot 10^{-4}$; $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$; рН=2,0; $\tau=5$ хв.

У присутності KBrO_3 у спектрі поглинання ГП-МЗ спостерігається збільшення оптичної густини при 605 та 400 нм порівняно з аналогічним спектром, одержаним за відсутності бромату (рис. 4. 15, криві 1, 3). Такі зміни свідчать, що утворення окисненої форми барвника (Ox) відбувається через утворення проміжної депротонованої форми $\text{MZ}^+(\text{Red}')$. У спектрах поглинання ГП-МЗ у присутності KBrO_3 і CH_2O за той самий час контакту інтенсивність максимумів при 605 і 400 нм зменшується, а полоса при 450 нм зникає (рис. 4. 15, крива 4). Даний факт свідчить про більш глибоке окиснення МЗ до продукту (Ox'), що призводить до утворення продукту розкладу сполуки ІІІ (згідно схеми на рис. 4.9) [182, 183]. Склад кінцевого продукту окиснення МЗ в літературі не з'ясований. Сам формальдегід за цих умов не впливає на спектри поглинання ГП-МЗ (рис. 4. 15, крива 2). У подальшому оптичну густину ГП-МЗ вимірювали при $\lambda_{\text{max}}=590$ нм, при якій спостерігали найбільші зміни у спектрах поглинання МЗ на поверхні ГП.

Досліджували залежність оптичної густини МЗ на поверхні ГП від часу контакту з розчинами окисника (рис. 4.16).

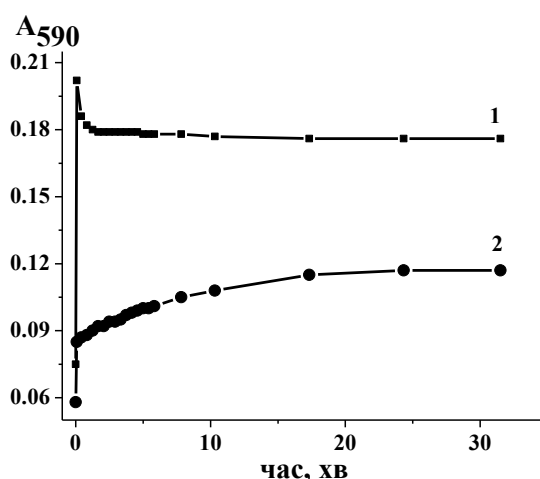


Рис. 4.16. Залежність оптичної густини МЗ на поверхні ГП від часу контакту з KBrO_3 (1) та $\text{KBrO}_3+\text{CH}_2\text{O}$ (2). Концентрації, моль/л: KBrO_3 -0,1, CH_2O - $7 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH}=2,0$, $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$.

З наведеної залежності видно, що рівновага реакції у присутності $\text{KBrO}_3+\text{CH}_2\text{O}$ встановлюється за 15 хв. Оскільки за 5 хвилин окиснення МЗ проходить на 95%, то надалі контроль реакції здійснювали фіксуючи зміну оптичної густини ГП-МЗ при $\lambda=590$ нм через 5 хв контакту фаз.

Дослідження впливу концентрації KBrO_3 на зміну оптичної густини ГП-МЗ проводили у діапазоні $0,01 \div 0,2$ моль/л у присутності CH_2O і без нього (холостий дослід). Результати наведені на рис. 4.17.

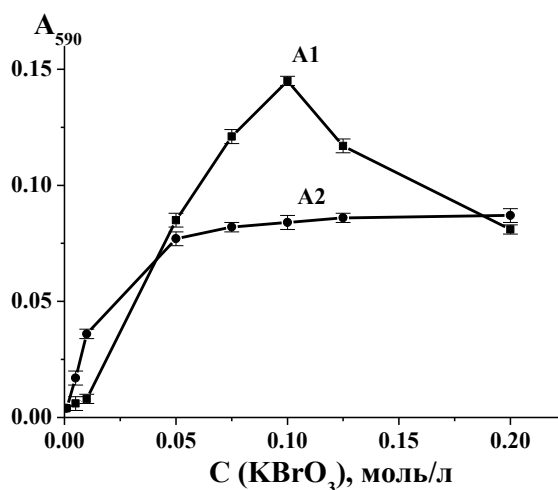


Рис. 4.17. Зміна оптичної густини МЗ на поверхні ГП після контакту з розчинами KBrO_3 (A1) і $\text{KBrO}_3+\text{CH}_2\text{O}$ (A2) від концентрації KBrO_3 в розчині; $C_{\text{CH}_2\text{O}}=7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,0$, $\tau=5$ хв.

При концентрації KBrO_3 в діапазоні 0,01-0,05 моль/л у присутності CH_2O на 5 хвилині реакції була зафіксована перша стадія окиснення, що супроводжується утворенням форми MЗ^+ з $\lambda_{\text{max}}=605$ нм. При підвищенні концентрації бромату від 0,05 моль/л спостерігали зворотню залежність, тобто утворення продукту окиснення з максимумом при 450 нм. При подальшому збільшенні концентрації бромату до 0,2 моль/л прискорюючий ефект CH_2O на дану реакцію зменшується.

На основі зіставлення отриманих експериментальних даних та даних літератури про окиснення малахітового зеленого, запропоновано схему основних перетворень МЗ на поверхні ГП (рис. 4.17):

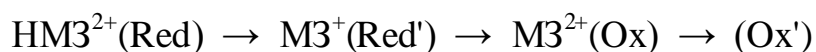


Рис. 4.17. Схема окиснення малахітового зеленого на ГП у присутності KBrO_3 і CH_2O .

Оптимальною була обрана концентрація KBrO_3 0,1 моль/л, при якій спостерігалась найбільша різниця оптичних густин ГП-МЗ у присутності та за відсутності CH_2O та більш висока відтворюваність даних.

Досліджували вплив різних концентрацій KBrO_3 на окиснення ціанінового барвника на поверхні ГП. Як було показано раніше (стор 94), рівновага реакції у присутності $\text{KBrO}_3+\text{CH}_2\text{O}$ встановлюється за 15 хв. Для мінімізації впливу зміни оптичної густини ГП-Ціан різних серій інтенсивність знебарвлення розраховували у ΔA , % (розділ 2, формула 2.8).

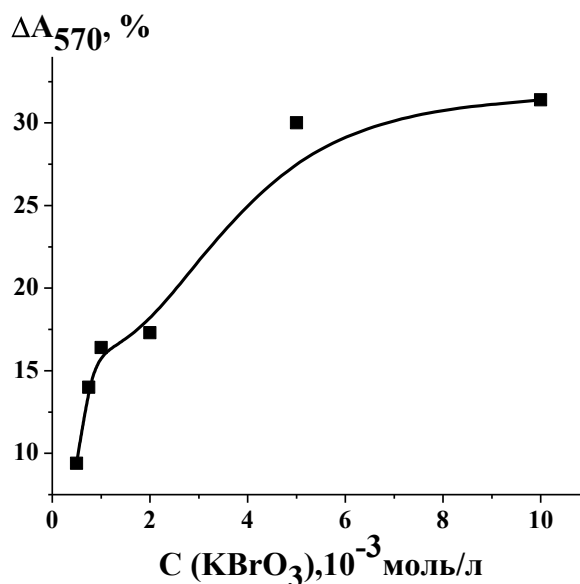


Рис. 4.18. Залежність ступеню знебарвлення ГП-Ціан від концентрації KBrO_3 в розчині. Концентрації, моль/л: $\text{KBrO}_3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$, $\text{CH}_2\text{O} \cdot 1 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 3,0$, $\tau = 15$ хв.

Із залежності на рис. 4.18. видно, що при $C(\text{CH}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрація бромату, при якій спостерігається найбільше знебарвлення ГП-Ціан складає $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Оскільки формальний окисно-відновний потенціал напівреакцій за участю KBrO_3 та CH_2O при збільшенні pH зменшується, це має негативно вплинути та ступінь знебарвлення барвника на поверхні ГП. У той же час, $\text{pH} < 1,0$ негативно впливає на стійкість плівки. Отже, вплив pH на реакцію окиснення МЗ та Ціан на поверхні ГП у присутності KBrO_3 і CH_2O був досліджений більш детально. Щоб уникнути помилок, пов'язаних із вимиванням Ціан з ГП (розділ 3, стор. 77), плівки, модифіковані ціаніновим барвником попередньо витримували при досліджуваному pH протягом 40 хв до настання повної рівноваги. Залежність $\Delta A_{590}, \%$ для ГП-МЗ та $\Delta A_{570}, \%$ для ГП-Ціан у присутності KBrO_3 і CH_2O від pH розчину наведена на рис. 4.19.

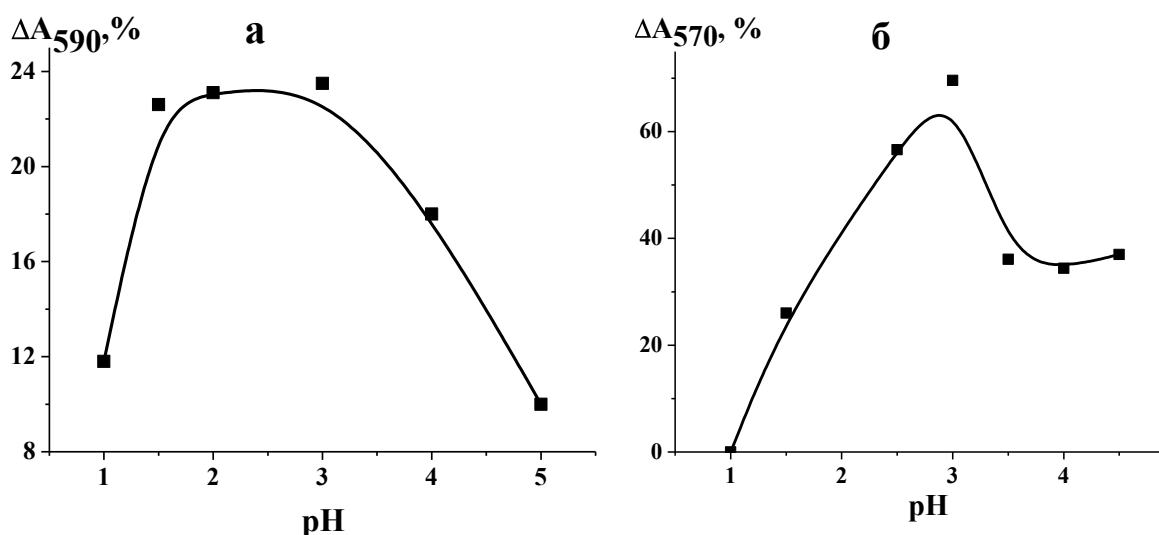


Рис. 4.19. Залежність ступеню знебарвлення МЗ (а) та Ціан (б) на поверхні ГП у присутності KBrO_3 та CH_2O від рН середовища. Концентрації, моль/л: KBrO_3 -0,1 (а), $1 \cdot 10^{-3}$ (б), CH_2O - $7 \cdot 10^{-5}$ (а), $1 \cdot 10^{-4}$ (б); $\tau=5$ хв (а), 15 хв.

Із залежності на рис 4.19 (а і б) видно, що при $\text{pH} \leq 1,5$ підсилюючий вплив CH_2O на окиснення барвників на поверхні ГП незначний. Очевидно, достатньо високий E° напівреакції $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ за даних умов нівелює вплив формальдегіду. Діапазон рН за якого знебарвлення ГП-МЗ має найбільше значення складає $1,5 \div 3,0$. Надалі при роботі з ГП-МЗ створювали $\text{pH}=2,0$. Найбільший вплив CH_2O на знебарвлення Ціан на поверхні ГП у присутності KBrO_3 спостерігався у діапазоні $\text{pH}=2,7 \div 3,5$ (рис 4.19 б). Подальші дослідження проводили при $\text{pH}=3,0$. Необхідні значення рН створювали за допомогою H_2SO_4 . При значеннях $\text{pH} > 3,5$ аналітичний сигнал при використанні ГП-МЗ та ГП-Ціан зменшується, що може бути обумовлено зменшенням E° напівреакції $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, що є недостатнім для проходження досліджуваної реакції.

4.4.2. Залежність ступеню знебарвлення малахітового зеленого та ціанінового барвника на поверхні від концентрації формальдегіду у розчині. Показано, що із збільшенням концентрації CH_2O

у розчині ступінь знебарвлення барвників МЗ та Ціан на поверхні ГП лінійно зростає. Рівняння градувальних графіків (ГГ) для визначення CH_2O та інші хіміко-аналітичні характеристики методик приведені у таблиці.

Таблиця 4.4

Метрологічні характеристики методики СФ визначення CH_2O за допомогою ГП, модифікованих катіонними барвниками

Параметр	Катіонний барвник – модифікатор	
	Ціаніновий барвник	Малахітовий зелений
Оптимальний діапазон рН	2,7 ÷ 3,5	1,5 ÷ 3,0
Час контакту з ГП-барвник, хв	15	5 (95%)
Оптимальна $C_{\text{КВrO}_3}$, моль/л	$5 \cdot 10^{-3}$	0,1
Рівняння ГГ $C_{\text{CH}_2\text{O}}$, 10^{-5} моль/л	$\Delta A_{570, \%} = (0,7 \pm 0,2) + (4,48 \pm 0,18) \cdot C$	$\Delta A_{570, \%} = (-1,05 \pm 0,60) + (0,99 \pm 0,09) \cdot C$
Діапазон лінійності ГГ, моль/л	$1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5} \div 2,5 \cdot 10^{-4}$
Межа виявлення CH_2O , моль/л	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Відносне стандартне відхилення ($n=3$) при визначенні $C_{\text{CH}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л при використанні ГП-Ціан становить $S_r=0,12$. Одержане значення свідчить про недостатню відтворюваність результатів. Відносне стандартне відхилення ($n=3$) при визначенні $C_{\text{CH}_2\text{O}}=8 \cdot 10^{-5}$ моль/л при використанні ГП-МЗ становить $S_r=0,02$. Порівнянні метрологічних характеристик методик свідчить, що визначення CH_2O за допомогою ГП-МЗ характеризується більшою точністю та експресністю, ніж з використанням ГП-Ціан. Нижня межа виявлення CH_2O за допомогою ГП-МЗ є дещо вищою, ніж з використанням ГП-Ціан, проте достатньою для визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах на рівні ГДК.

4.5. Висновки до розділу 4.

Із серії досліджених барвників ціанінового, ді- та тріарилметанового, ксантенового, акридинового та оксазинового класів трифенілметановий барвник малахітовий зелений та ціаніновий барвник характеризуються найкращим утримуванням на поверхні синтезованих ГП. Дані барвники також найбільш активно беруть участь в окисно-відновній реакції, що прискорюються у присутності CH_2O . Найбільш помітний вплив CH_2O на знебарвлення барвників на поверхні ГП із серії досліджених окисників спостерігався у присутності KBrO_3 .

У шість разів більша ємність синтезованих ГП за моношаром МЗ у порівнянні з Ціан та більший кут нахилу початкової ділянки ізотерми МЗ ніж Ціан на поверхні ГП свідчать про більшу його спорідненість з поверхнею ГП.

Максимальне значення аналітичного сигналу по відношенню до CH_2O при використанні ГП-МЗ встановлюється на 5 хв реакції, що у 3 рази швидше у порівнянні з ГП-Ціан. Порівнянні метрологічних характеристик методик свідчить, що визначення CH_2O за допомогою ГП-МЗ характеризується більшою точністю та експресністю, ніж з використанням ГП-Ціан. Межа виявлення CH_2O з ГП-МЗ є дещо вищою, ніж з використанням ГП-Ціан, проте достатньою для визначення CH_2O у косметичних миючих засобах на рівні ГДК.

РОЗДІЛ 5. УМОВИ ОДЕРЖАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ SiO_2 ТА СУЛЬФОНАТНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ТА -ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ТЕТРАЦИКЛІНУ

Як антибактеріальний препарат тетрациклін (Тц) знайшов широке застосування у ветеринарії. Порушення норм виробництва м'ясо-молочної продукції зумовлює токсичну та мутагенну дію даної сполуки на організм людини, що обумовлює необхідність розробки простих і ефективних методик аналізу даних об'єктів. Гранично допустима концентрація Тц в молочних продуктах складає 100 мкг/кг [105]. Для визначення Тц застосовують СФ і Люм методи аналізу (розділ 1, підрозділ 1.6.2). Визначають вміст Тц у продуктах харчування за його власним поглинанням, або у вигляді комплексних сполук з рідкоземельними елементами, зокрема Eu(III) .

Для експресного визначення мікрокількостей Тц ефективним є застосування оптичних сенсорів. В даному розділі досліджено можливість одержання ГП на основі SiO_2 та сульфонатних ПЕ, як перспективних матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів, для сорбційно-Люм визначення Тц. Такі синтезовані за золь-гель технологією плівки вигідно відрізняються можливістю варіювати сорбційні властивості матеріалу шляхом введення структуруючих темплатів НПАР. Введення у золь SiO_2 сульфонатних ПЕ дозволить суттєво покращити сорбційну ємність одержаних ГП по відношенню до катіонних сполук. Підвищити чутливість сорбційно-Люм визначення Тц із застосуванням ГП, модифікованих Eu(III) , можна шляхом додавання в реакційну суміш цитрату (Цит).

Оцінено перспективність застосування підходів прямого сорбційно-СФ та -Люм визначення Тц та його комплексної сполуки з Eu(III) за допомогою одержаних гібридних плівок.

5.1. Сорбція тетрацикліну на поверхні плівок

5.1.1. Спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики тетрацикліну на поверхні плівок, що містять поліелектроліти та без них. Сорбцію Тц досліджували на двох типах плівок: SiO_2 і ГП, у діапазоні рН 2,0-6,0, за якого тетрациклін, згідно констант його дисоціації, існує у водному розчині в катіонній і цвіттерійонній формах [184].

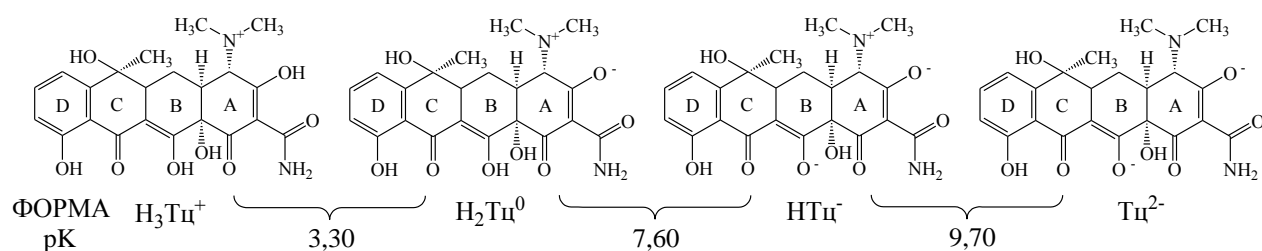


Рис. 5.1. Протоно-донорна рівновага тетрацикліну у водних розчинах при різних значеннях рН [184].

При рН=6,0 сорбція Тц обома типами плівок практично не спостерігається. При рН=2,0 у спектрі поглинання SiO_2 після контакту за Тц також особливих змін не помітно (рис. 5.2, крива 3). Навпаки, у спектрі ГП спостерігали появу максимуму при $\lambda=380$ нм (рис. 5.2, крива 2), що корелює зі спектром Тц у водному розчині (рис. 5.2, крива 1) та свідчить про сорбцію Тц поверхнею ГП.

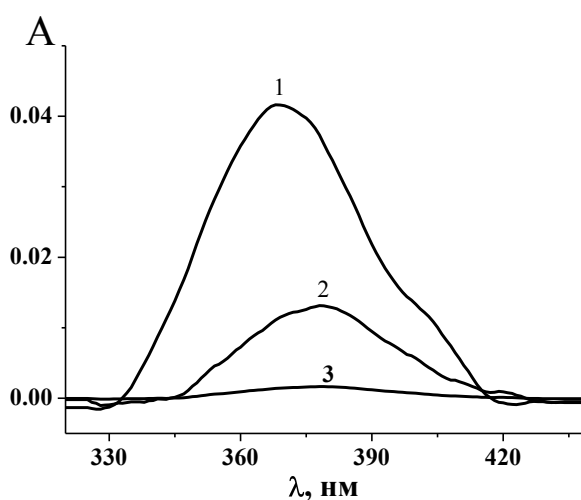


Рис. 5.2. Спектри поглинання розчину Тц (1), а також ГП (2) і SiO_2 (3) після контакту з розчином Тц. Концентрації, моль/л: $8 \cdot 10^{-6}$ (1), $2 \cdot 10^{-5}$ (2,3); рН=2,5 (1), 2,0 (2,3); $\tau=20$ хв.

Сорбція Тц на поверхні ГП, вища, ніж на SiO_2 , що раніше спостерігалось нами при сорбції катіонних барвників (розділ 4, підрозділ 4.2.1.) і підтверджує домінування електростатичних взаємодій у механізмі закріплення Тц на поверхні. Максимум поглинання Тц на поверхні ГП батохромно зсунутий на 15 нм у порівнянні з максимумом Тц у водному розчині (рис. 5.2, крива 1), що може бути викликано взаємодією Тц з функціональними групами поверхні. Подальші дослідження сорбції Тц проводили з використанням ГП.

За іонообмінного механізму закріплення Тц на поверхні ГП на процес сорбції має суттєво впливати рН середовища. Відповідно до констант дисоціації Тц (рис. 5.1.), сорбцію антибіотику на поверхні ГП досліджували у діапазоні рН=2,0-5,0, за якого вміст однозарядної форми H_3Tc^+ зменшується від 99,0 до 2,0% [185]. Залежність оптичної густини ГП після контакту з розчинами Тц при різних значеннях рН наведена на рис. 5.3.

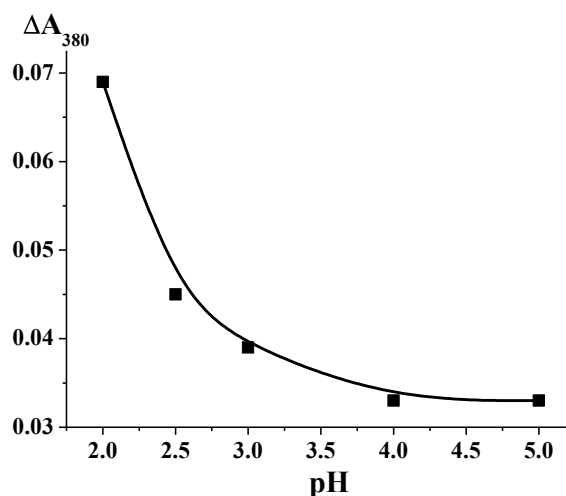


Рис. 5.3. Залежність оптичної густини ГП після контакту з розчинами Тц при різних значеннях рН. $C_{\text{Tc}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\tau=20$ хв.

З наведеного рисунку видно, що найбільш інтенсивна сорбція Тц на поверхні ГП спостерігається при рН=2,0. Зменшення сорбції Тц при підвищенні рН корелює зі зменшенням вкладу форми H_3Tc^+ у розчині. Подальші дослідження сорбції Тц проводили на поверхні ГП при рН=2,0.

Максимуми спектрів збудження і люмінесценції ГП після контакту з розчином Тц наведені на рис. 5, криві 2,4.

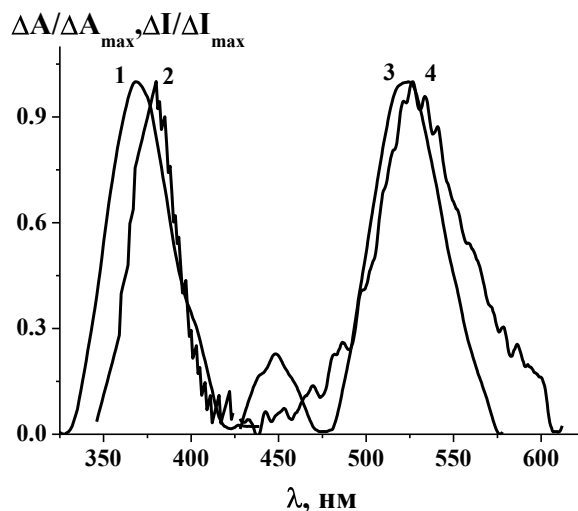


Рис. 5.4. Спектри збудження та люмінесценції розчинів Тц (1,3) та ГП після контакту з розчином Тц (2,4). рН=2,0, $V_{\text{в.ф.}}=6,0$ мл, $m_{\text{плівки}}=0,017$ г, $n=3$.

Спектр люмінесценції ГП після контакту з розчином Тц співпадає з максимумом спектру водного розчину антибіотику (рис. 5, крива 3). У подальших дослідженнях його концентрацію на поверхні контролювали СФ та Люм методами.

5.1.2. Вплив концентрації і типу НПАР в золі на сорбцію тетрацикліну гібридними плівками. Використання структуруючого темплату Tween 20, як було відзначено в огляді літератури (розділ 1, підрозділ 1.2.1.), дозволяє одержувати матеріали з меншим діаметром пор, ніж при використанні ТБС. У розділі 3 даної роботи було показано, що сорбція ціанінового барвника на ГП, синтезованих із золей, що містили суміш Tween 20 та ТБС типу F127 була значно більшою, ніж на ГП, синтезованих у присутності НПАР одного типу (стор. 77, рис. 3.11, криві 1,4) що корелювало зі збільшенням діаметру пор одержуваних сорбентів. Оскільки будова молекули абсорбату може впливати на інтенсивність сорбції, а молекула Тц є менш розгалуженою (розмір молекули за трьома координатами

(x-y-z), нм = 1,2-0,7-0,9) за молекулу ціанінового барвника ((x-y-z), нм = 1,7-1,7-0,5), спочатку вивчали залежність сорбції Тц на ГП синтезованих у присутності різної концентрації Tween 20 у золі. (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Ємність ГП за тетрацикліном від концентрації Tween 20 у золі.

$C_{\text{Тц}}=7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=2,0, $V_{\text{в.ф.}}=7$ мл, $m_{\text{плівки}}=0,017$ г, $n=3$, $\tau=40$ хв

$C_{\text{Tween 20}}, 10^{-2}$ моль/л	$a_{\text{max Тц}},$ мкмоль/г
0,87	0,72
1,75	0,72
2,33	1,34
3,50	1,57
5,38	1,50

Як видно з таблиці, збільшення концентрації Tween 20 у вихідному золі сприяє покращенню сорбції Тц одержаними плівками. Найбільша оптична густина спостерігалась для ГП, одержаних з золів у присутності 0,035 моль/л Tween 20 (400 ККМ). Використання суміші F127 і Tween 20 при синтезі ГП призводить до збільшення сорбції Тц, що раніше було показано нами для ціанінового барвника (стор. 77, рис. 3.11, крива 1) і може обумовлюватись збільшенням діаметру пор у синтезованому матеріалі. Найбільшу оптичну густина після контакту з розчином Тц має ГП, синтезоване у присутності суміші F127:Tween 20=2:20. Максимальна ємність таких ГП за Тц становить 3,3 мкмоль/г, що у два рази більше, ніж плівок, синтезованих у присутності 0,035 моль/л Tween 20.

Згідно даних ПЕМ (рис. 5.5 а), діаметр пор у матеріалах, синтезованих з використанням одного НПАР – Tween 20 (0,035 моль/л), для яких спостерігалась найбільша сорбція Тц складає 2-3 нм.

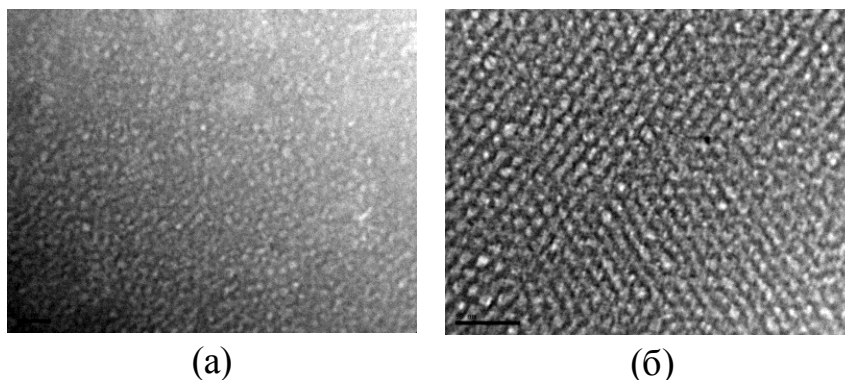


Рис. 5.5. Зображення плівкових покриттів, синтезованих у присутності Tween 20 (а) та суміші Tween 20 і F127 (б) одержане просвічуючим електронним мікроскопом. Концентрації, моль/л: Tween 20 – $3,5 \cdot 10^{-2}$ (а); F127 – $2,6 \cdot 10^{-3}$ (б); ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас).

Як видно з рис. 5.5 (б), використання суміші Tween 20:F127 у співвідношенні 20:1 призводить до збільшення діаметру пор синтезованих плівок до 3-8 нм. Використання суміші НПАР покращує також структурованість плівок. На зображеннях матеріалу на рис. 5.5 (б) видно гексагональне упорядкування пор.

Отже, на прикладі сорбції катіонних сполук конденсованої ароматичної будови (Тц) показано, що плівки, одержані із золь, що містили суміш Tween 20 та F127, мають більшу спорідненість до дослідженого аналіту, ніж плівки, синтезовані у присутності одного типу НПАР. Очевидно, даний ефект обумовлений утворенням у матеріалі пор більшого діаметру. Молярне співвідношення Tween 20:F127=20:1 у золі визначили як оптимальне і використовували у подальших дослідженнях сорбції Тц на ГП.

5.1.3. Ізотерма сорбції тетрацикліну. Залежність оптичної густини та люмінесценції гібридних плівок від концентрації тетрацикліну у розчині. Час встановлення рівноваги сорбції Тц на поверхні ГП становить 30 хв. Ізотерму сорбції Тц на поверхні ГП наведено на рис. 5.6.

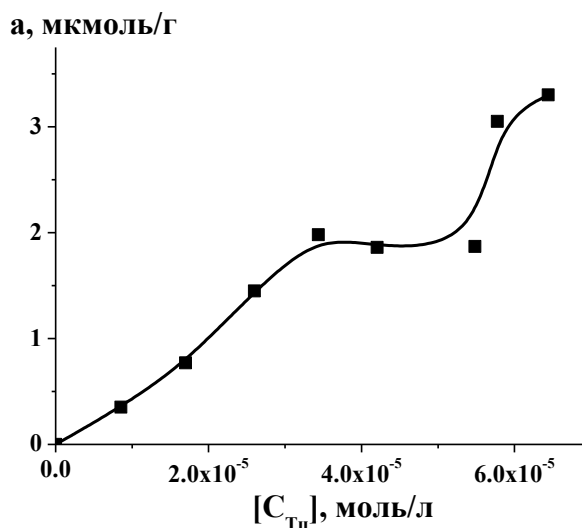


Рис. 5.6. Ізотерма сорбції Тц на поверхні ГП. рН=2,0, $V_{в.ф.}=7$ мл, $m_{плівки}=0,017$ г, $n=3$, $\tau=30$ хв.

Ізотерма сорбції Тц відноситься до S_2 типу, ємність плівок за моношаром Тц склала 1,8 мкмоль/г. Подальше збільшення сорбції Тц може бути викликане агрегацією молекул антибіотика на поверхні ГП [185].

Інтенсивність оптичної густини та люмінесценції ГП зростає пропорційно концентрації Тц у розчині, що було покладено в основу розробки сорбційно-СФ та -Люм методик його визначення. Градувальний графік для сорбційно-СФ визначення Тц у розчині за допомогою ГП лінійний у діапазоні $1 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л і описується рівнянням $\Delta A_{380}=(-0,009 \pm 0,002) + (0,0026 \pm 0,0001) \cdot (C, 10^{-6} \text{ моль/л})$, $R^2=0,99$. Градувальний графік для сорбційно-Люм визначення Тц у розчині за допомогою ГП лінійний у діапазоні $6 \cdot 10^{-6}$ - $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л і описується рівнянням $\Delta I=(-11,0 \pm 3,1) + (3,1 \pm 0,1) \cdot (C, 10^{-6} \text{ моль/л})$, $R^2=0,99$. Нижні межі виявлення тетрацикліну за СФ та Люм методами складають 5,0 та 4,0 мкмоль/л відповідно. Незначна різниця у величинах нижніх меж виявлення Тц за СФ та Люм методами обумовлена невисоким квантовим виходом люмінесценції антибіотика. Збільшити чутливість методу можна за рахунок використання іншої аналітичної форми для визначення Тц.

5.2. Сорбція Eu(III) на поверхні гібридних плівок

Через наявність β -дикетонних груп молекула Тц може виступати у ролі бідентатного ліганду, утворюючи комплекс з іонами рідкісноземельних елементів, зокрема Eu(III) та ефективно сенсibiliзувати його 4-f люмінесценцію. Цей факт дозволить значно підвищити чутливість визначення Тц у порівнянні з його прямим визначенням [121]. Присутність води у адсорбенті спричиняє гасіння люмінесценції таких комплексів. Використання щільної за структурою SiO₂ плівки дозволить проводити більш повне видалення води з матеріалу, порівняно з відомими порошками.

Вивчали вплив рН та часу контакту на сорбцію Eu (III) на гібридних плівках. З літератури відомо, що оптимальний діапазон рН утворення комплексу Тц:Eu(III) складом 1:1 у розчині складає 5,5-8,5. При рН>8,5 утворюється комплекс 2:1 [199]. Як відомо, інтенсивність люмінесценції комплексу складу 2:1 буде більшою, проте визначення при даному рН значно ускладнюється через гідроліз Eu³⁺ [186]. Нами досліджено вплив рН на сорбціюEu (III) на поверхні ГП (рис. 5.7 б).

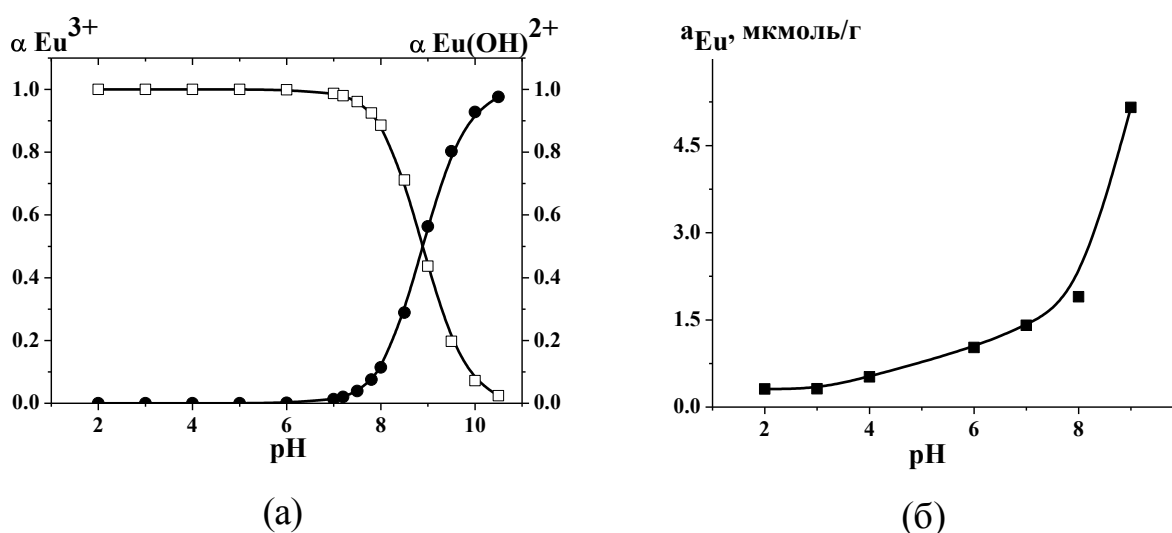


Рис. 5.7. Мольна доля Eu(III) і Eu(OH)²⁺ (а) та залежність сорбції Eu(III) на поверхні ГП (б) від рН розчину. (а) $C_{Eu(III)}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V_{в.ф.}=6$ мл, $m_{плівки}=0,017$ г, $n=3$.

З рисунку видно, що більш інтенсивно Eu(III) сорбується на поверхні ГП в слабколужних розчинах. Збільшення сорбції при $\text{pH} > 8,0$ може бути викликано гідролізом Eu^{3+} (рис 5.7 а), константа утворення гідроксокомплексу $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ $\lg\beta_1=5,11$ [186]. Подальше модифікування ГП іонами Eu(III) проводили при $\text{pH}=6,0-7,0$, при якому гідроліз ще не відбувається. Кінетична крива сорбції Eu (III) на поверхні ГП при $\text{pH}=6,0$ наведена на рис. 5.8.

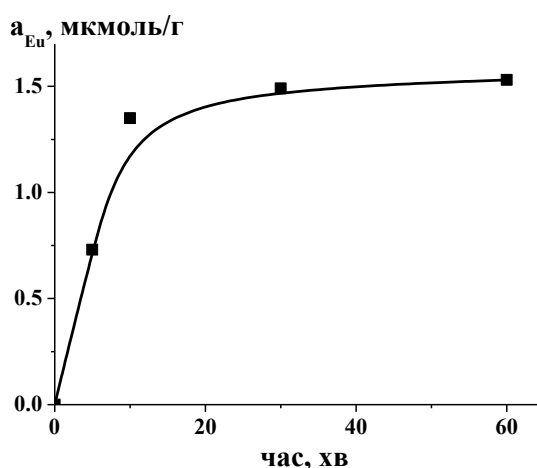


Рис. 5.8. Інтенсивність сорбції Eu(III) від часу контакту з ГП. $C_{\text{Eu(III)}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=6,0$, $T=26^{\circ}\text{C}$.

Час встановлення сорбційної рівноваги за Eu(III) на поверхні ГП складає 15 хв. Одержали ізотерму сорбції Eu(III) на поверхні ГП (рис. 5.9).

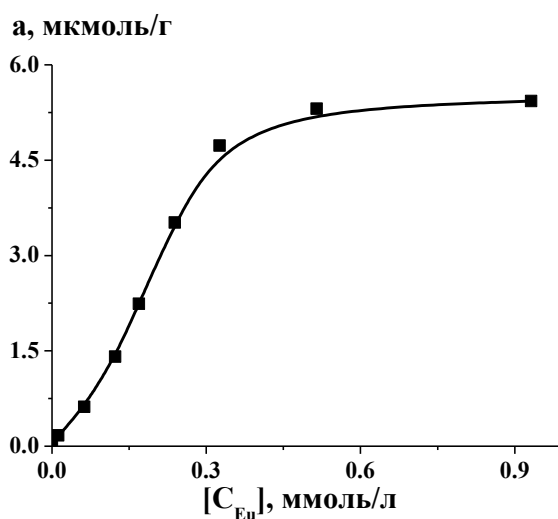


Рис. 5.9. Ізотерма сорбції Eu(III) на поверхні ГП. $\text{pH}=6,0$, $V_{\text{в.ф.}}=6$ мл, $m_{\text{плівки}}=0,017$ г, $n=3$.

Ізотерму сорбції можна віднести до S_2 типу [185]. Максимальна ємність ГП за моношаром Eu(III) складає 5,3 мкмоль/г, що в 3 рази більше, ніж ГП за Тц при $\text{pH}=2,0$. Нееквівалентна ємність плівок за Тц та Eu(III) може бути викликана недоступністю частини іонообмінних груп ГП для більших за розміром молекул Тц через стеричні утруднення.

У подальших дослідженнях працювали з плівками, що містили 5,3 мкмоль/г Eu(III) .

Для оцінки міцності закріплення Eu(III) на поверхні ГП досліджували його вимивання при значеннях pH , за яких спостерігається його комплексоутворення з Тцу водному розчині [119]. Іон металу майже не вимивається з поверхні ГП буферними розчинами при $\text{pH}=4,5-7,2$. Ступінь вимивання іону металу уротропіновим буферним розчином $\text{pH}=7,2$ становив не більше 2% за 15 хв контакту з ГП. Надалі ГП-Eu попередньо витримували 15 хв у буфері при $\text{pH}=7,2$. Отже, було показано, що при оптимальному pH комплексоутворення з Тц, Eu(III) міцно утримується на поверхні ГП.

Досліджували вплив сильного електроліту на вимивання Eu(III) з поверхні ГП. Для вимивання був обраний NaCl , який є індиферентним електролітом, для якого не характерне утворення комплексів з Eu(III) ($\lg K(\text{EuCl}^{2+})=-0,05$ та $\lg \beta_2(\text{EuCl}_2^+)=-0,92$). Залежність ступеню вимивання Eu(III) з поверхні ГП після контакту з водним розчином NaCl наведена на рис. 5.10.

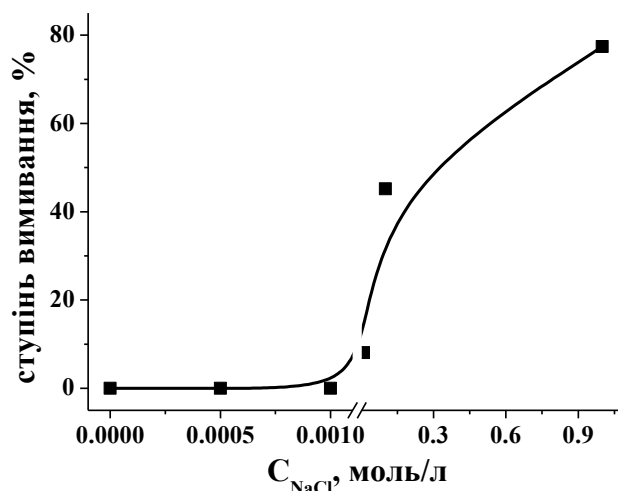


Рис. 5.10. Залежність ступеню вимивання Eu(III) з поверхні ГП після контакту з водним розчином NaCl . $\tau=20$ хв, $m_{\text{плівок}}=0,051$ г.

З наведеної залежності видно, що у присутності розбавленого розчину електроліту вимивання Eu(III) з поверхні ГП майже не спостерігається. Помітне вимивання спостерігається при збільшенні концентрації NaCl до $0,01$ моль/л, що свідчить про іонообмінний механізм закріплення Eu(III) .

5.3. Сорбція тетрацикліну на поверхні гібридних плівок, модифікованих Eu(III)

5.3.1. Спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики тетрацикліну у розчині та на поверхні. Як видно з рис 5.11 (а), у спектрі поглинання водного розчину Eu-Тц спостерігається максимум при 408 нм. У спектрі поглинання ГП- Eu після контакту з розчином Тц при $\text{pH}=7,2$ спостерігається схожий, але дещо уширений максимум при $\lambda=385-408$ нм (рис 5.11 а, спектр 2).

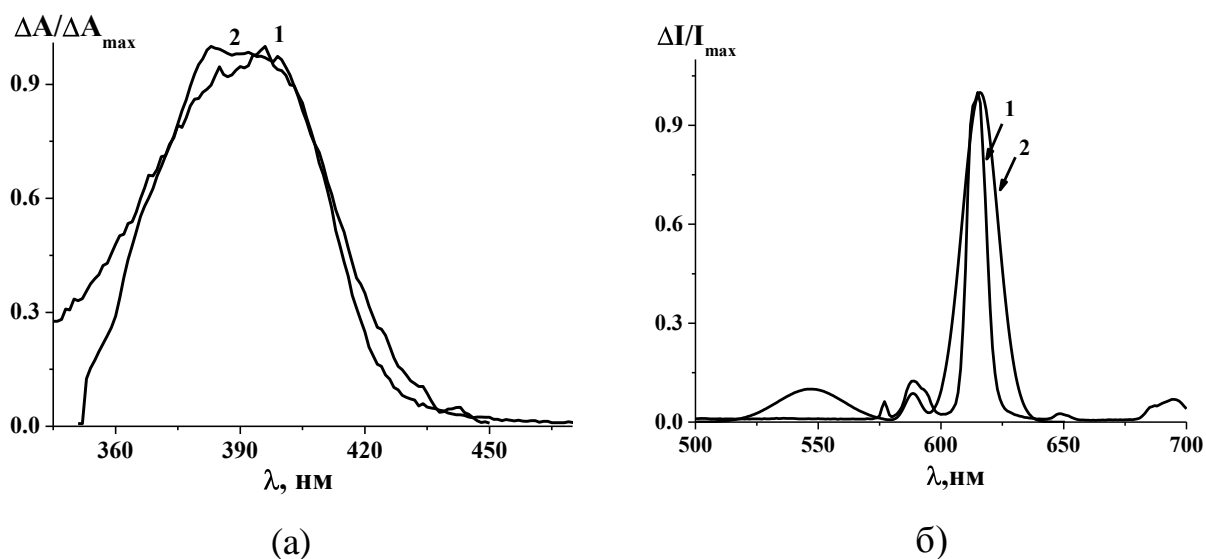


Рис. 5.11. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) водного розчину Eu-Тц (1) та ГП- Eu-Тц (2): $\text{pH}=7,2$.

У спектрі люмінесценції водного розчину Eu-Тц та ГП- Eu після контакту з розчином Тц , приведених на рис. 5.11 (б), спостерігається вузький інтенсивний максимум при 614 нм та другорядні максимуми при $\lambda=590$ і 650

нм. Одержані спектри поглинання і люмінесценції свідчать про утворення як у водному розчині, так і на поверхні ГП комплексної сполуки Eu-Тц.

5.3.2. Вплив рН на сорбцію тетрацикліну. Досліджували вплив рН на інтенсивність сорбції Тц на ГП-Eu (рис. 5.12). Значення оптичної густини ГП-Eu вимірювали за допомогою КФК-2МПІ при максимумі поглинання комплексу Тц-Eu, $\lambda=400$ нм.

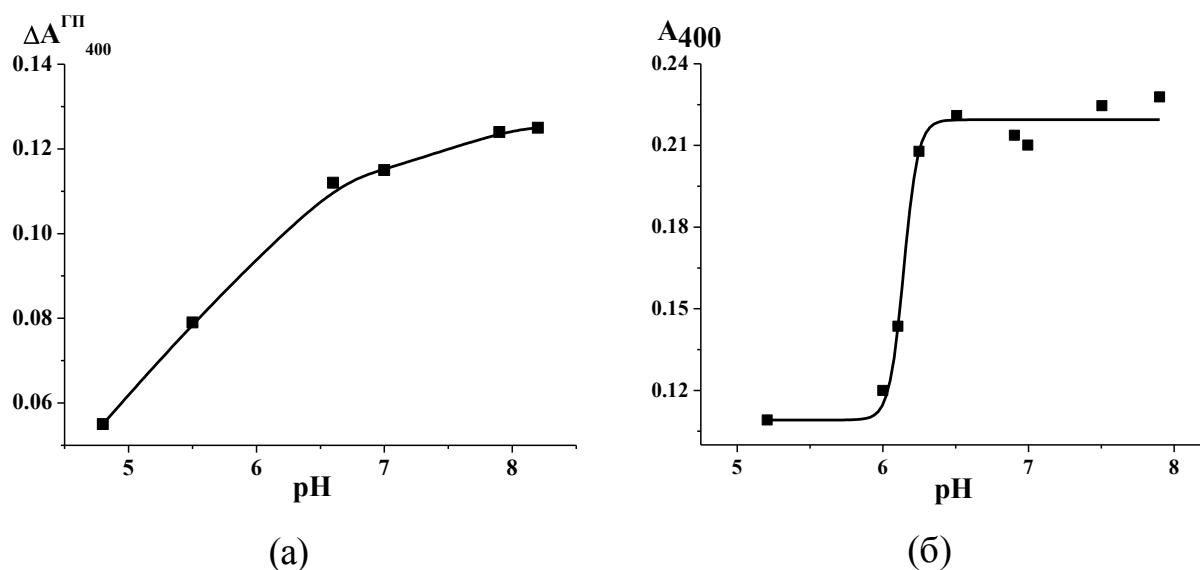


Рис. 5.12. Залежність оптичної густини комплексу Тц-Eu на поверхні ГП (а) та у водному розчині (б) від рН; $C_{Eu(III)}=C_{Тц}=3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $m_{\text{плівки}}=0,017$ г, $n=3$.

З рис. 5.12 (а) видно, що оптимальний діапазон рН сорбції Тц на поверхні ГП-Eu складає рН 7,0-8,0. Даний діапазон збігається з діапазоном рН максимального виходу комплексу Eu-Тц = 1:1 у водному розчині (рис. 5.12 б). Надалі дослідження проводили в діапазоні рН=7,0-7,5.

Порівняння спектрів збудження і люмінесценції ГП-Eu після контакту з розчином Тц, а також оптимального діапазону рН комплексоутворення (рН=7,0-8,0) на поверхні з даними, одержаними для комплексної сполуки Eu-Тц у водному розчині, дає підстави стверджувати про утворення на поверхні ГП комплексу аналогічного складу, що і у розчині, а саме: Eu-Тц=1:1.

Можна вважати, що утворення хелатного комплексу Тц з Еу при даному рН відбувається аналогічно описаному раніше для водних розчинів, а саме за участю атомів кисню β -дикетонної системи Тц [187].

5.3.3. Ізотерма сорбції тетрацикліну. Залежність оптичної густини та люмінесценції гібридної плівки, модифікованої Еу(III) від концентрації тетрацикліну у розчині. Час встановлення сорбційної рівноваги при контакті ГП-Еу з Тц, як видно з рис. 5.13 становить 10-15 хв, що є вдвічі швидше, ніж при сорбції Тц на не модифікованих ГП (розділ 5, підрозділ 5.1.3). Ізотерма сорбції Тц на ГП-Еу представлена на рис. 5.14.

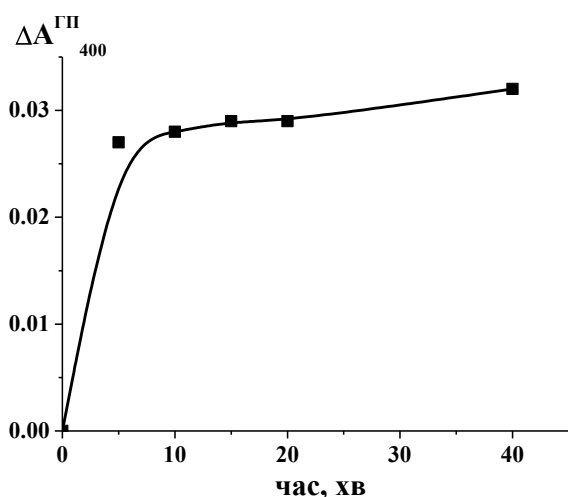


Рис. 5.13. Залежність оптичної

густини ГП-Еу від часу контакту з розчинами Тц: рН=7,2, $C_{\text{Тц}}=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

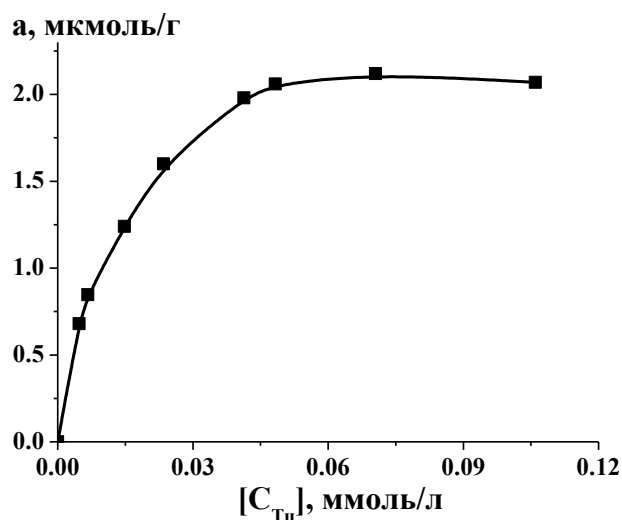


Рис. 5.14. Ізотерма сорбції Тц

на ГП-Еу: $V_{\text{в.ф.}}=7$ мл, рН=7,2, а Еу(III)=5,3 мкмоль/г, $m_{\text{плівки}}=0,017$ г, $n=3$.

Максимальна ємність ГП-Еу за моношаром Тц (a_{max}) становить 2,0 мкмоль/г, що у 2,6 разів менше, ніж очікувалося. Ізотерма сорбції Тц відноситься до L_2 типу [185] та лінеаризується у координатах Ленгмюра. Лінеаризована форма ізотерми наведена на рис. 5.15.

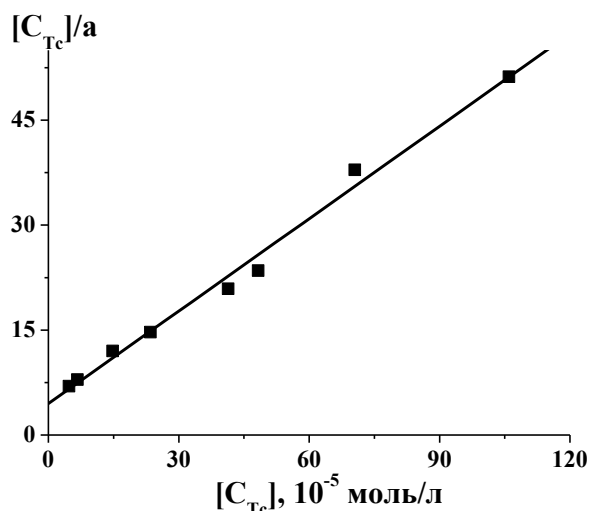


Рис. 5.15. Ліанеризована форма ізотерми сорбції Тц на поверхні ГП-Еу.

Рівняння лінеаризації ізотерми має вигляд:
 $[C_{Tc}]/a = (4,49 \pm 0,88) + (0,44 \pm 0,02) \cdot (C, 10^{-5} \text{ моль/л}), \quad (R^2 = 0,99)$.
 Константа сорбційної рівноваги K становить $1,9 \cdot 10^6$. Отже, одержані дані свідчать про більш високу спорідненість Тц до поверхні плівок, модифікованих Еу(III) у порівнянні з не модифікованими ГП.

На основі зіставлення отриманих експериментальних даних та відомостей літератури запропоновано схему основних перетворень на поверхні ГП-Еу у присутності Тц (рис. 5.16).

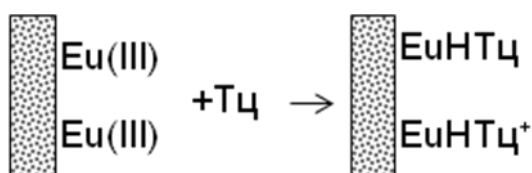


Рис. 5.16. Схема комплексоутворення Тц з Еу(III) на поверхні ГП.

Інтенсивність оптичної густини та люмінесценції ГП-Еу зростає пропорційно концентрації Тц у розчині, що було покладено в основу розробки сорбційно-СФ та -Люм методик його визначення. Залежність оптичної густини ГП-Еу від концентрації Тц у розчині наведена на рис. 5.17. Для побудови градуовального графіку для сорбційно-СФ визначення Тц на поверхні ГП-Еу вимірювали оптичну густину ГП-Еу-Тц та ГП-Еу (холостий дослід) при $\lambda = 400$ нм. Градуовальний графік для сорбційно-СФ визначення

Тц у розчині лінійний у діапазоні 3,0–25 мкмоль/л і описується рівнянням $\Delta A_{400} = (0,005 \pm 0,002) + (0,0023 \pm 0,0001) \cdot (C, 10^{-6} \text{ моль/л})$.

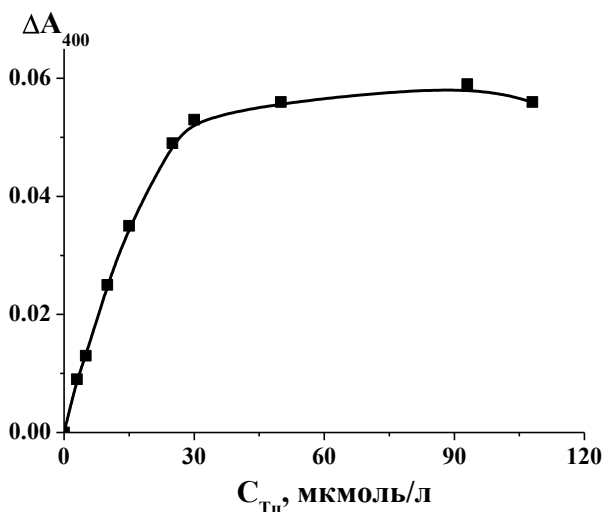


Рис. 5.17. Залежність оптичної густини ГП-Еу від концентрації Тц у водному розчині: рН=7,2, $V_{\text{в.ф.}}=7$ мл, $m_{\text{плівки}}=0,017$ г, $n=3$.

Градувальний графік для сорбційно-Люм визначення Тц у розчині лінійний у діапазоні 1,0–25 мкмоль/л і описується рівнянням $\Delta I = (23 \pm 3) + (41 \pm 1) \cdot (C, 10^{-6} \text{ моль/л})$. Межі виявлення для сорбційно-СФ та -Люм визначення Тц за 3S критерієм становлять відповідно 4,0 та 0,6 мкмоль/л.

Аналіз одержаних даних свідчить про більшу перспективність використання системи ГП-Еу для сорбційно-Люм визначення Тц.

5.3.4. Вплив цитрату на люмінесценцію визначення тетрацикліну на поверхні. Як було відмічено в огляді літератури (розділ 1, підрозділ 1.6.2), комплекси Еу(III) з Тц у розчинах здатні координувати молекули оксікарбонових кислот, а саме – цитратної кислоти, що збільшує інтенсивність їх люмінесценції. Проте у літературі немає відомостей про утворення на поверхні гібридних плівок змішаннолігандних комплексів такого складу. Тому у даному підрозділі роботи було досліджено вплив цитрату на інтенсивність люмінесценції комплексу Еу-Тц на поверхні ГП.

З рис. 5.17 видно, що у присутності цитрату (крива 4) інтенсивність люмінесценції ГП-Eu після контакту з розчином Тц при $\lambda=614$ нм є значно більшою, ніж за відсутності цитрату (рис. 5.18, крива 3).

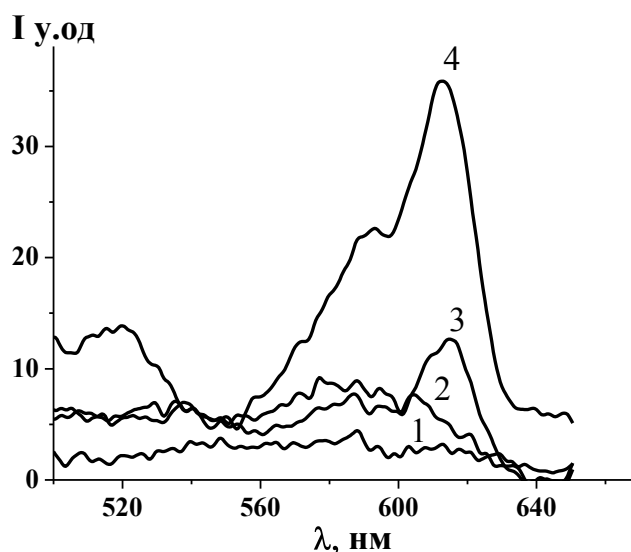


Рис. 5.18. Спектри люмінесценції ГП (1), ГП-Eu до (2) і після (3) контакту з розчинами Тц та сумішшю Тц - Цит (4); $\lambda_{\text{ex}}=408$ нм, $C_{\text{цит}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Тц}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=7,2.

Згідно відомостей літератури [125], збільшення люмінесценції може досягатися за рахунок більш ефективного витіснення молекул води, що гасять люмінесценцію, з координаційної сфери Eu(III) шляхом введення другого ліганду. Одержані нами результати свідчать про утворення на поверхні ГП різнолігандної комплексної сполуки Eu-Тц-Цит. Комплексоутворення цитрату з іонами Eu(III) у водних розчинах відбувається за участю атомів кисню гідроксильної та карбоксильних груп [188].

Максимальне значення люмінесценції комплексу на поверхні ГП-Eu досягається при 2-200 -кратному молярному надлишку Цит по відношенню до Тц в розчині (рис. 5.18). При збільшенні концентрації Цит $>2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 5.18) спостерігали вимивання Eu(III) з поверхні ГП.

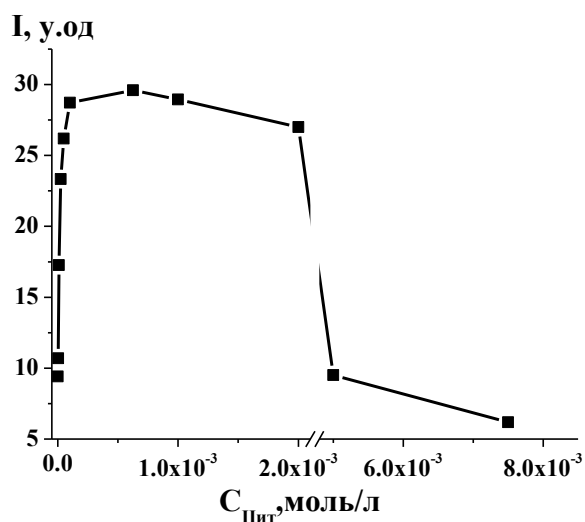


Рис. 5.19. Інтенсивність люмінесценції ГП-Eu-Тц від концентрації Цит: $\lambda_{\text{сх}}=408 \text{ нм}$, $C_{\text{Тц}}=1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, $\text{pH}=7,2$.

Отже, використання цитрат-іону як другого ліганду дозволяє підвищити інтенсивність люмінесценції комплексу Eu-Тц на поверхні ГП, що може бути використано для подальшого визначення Тц у вигляді різнолігандного комплексу.

5.3.5. Залежність люмінесценції гібридної плівки, модифікованої Eu(III) від концентрації тетрацикліну у розчині у присутності цитрату. Для побудови ГГ для сорбційно-люм визначення Тц вимірювали інтегральну інтенсивність люмінесценції ГП-Eu після контакту з розчином, що містив сталу концентрацію Цит ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) та зростаючу концентрацію Тц; як холостий дослід використовували ГП-Eu після контакту з Цит. Градувальний графік для визначення Тц у розчині лінійний у діапазоні $6 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ і описується рівнянням $\Delta I^{\text{ГП-Eu}} = (22 \pm 2) + (86 \pm 3)(C, 10^{-6}, \text{ моль/л})$, $R^2=0,99$. Межа виявлення за $3S$ критерієм становить відповідно $3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$.

Методом конфокальної мікроскопії було досліджено поверхню плівок та їх світіння.

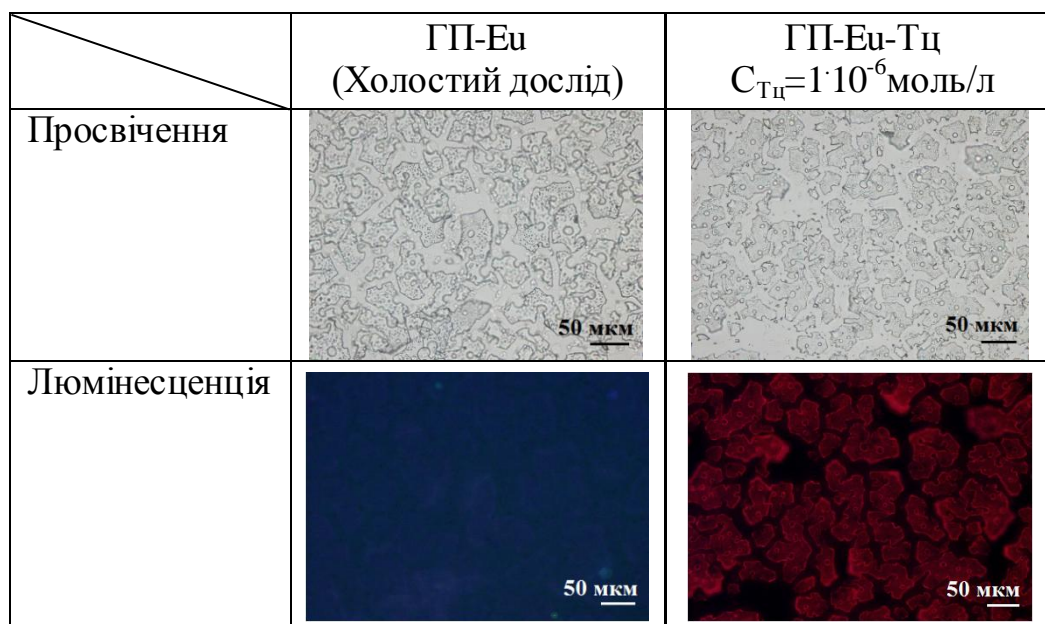


Рис. 5.20. Зображення ГП та ГП-Еу-Тц на просвіт та у режимі вимірювання світіння, одержані конфокальним мікроскопом: $\lambda_{ex}=360$ нм.

З рис. 5.20 видно, що червоне світіння ГП-Еу при $\lambda_{люм}=614$ нм відсутнє. Натомість на зображенні ГП-Еу-Тц світіння достатньо інтенсивне. Порівняння зображень у режимі просвічення та люмінесценції свідчить, що межі світіння частинок ГП співпадають з межами частинок, зображення яких одержане на просвіт, що важливо для одержання відтворюваних результатів.

На рис. 5.21 (а) приведені зображення ГП-Еу після контакту з розчинами Тц різної концентрації.

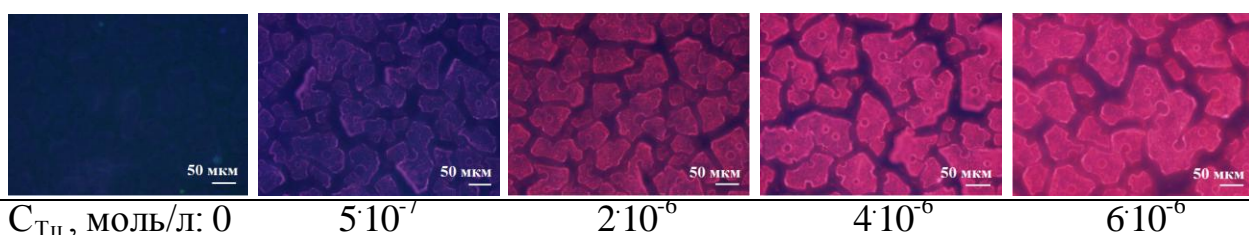


Рис. 5.21 (а) Зміна світіння ГП-Еу від концентрації Тц у розчині.

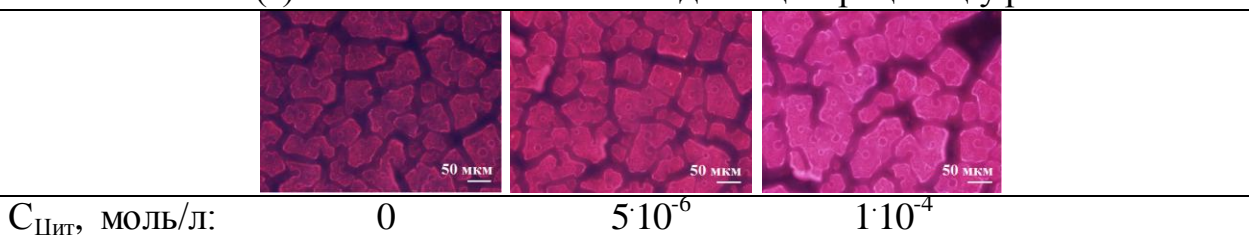


Рис. 5.21 (б) Зміна світіння ГП-Еу-Тц від концентрації Цит у розчині; $C_{Тц}=2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

На рис. 5.21 (б) приведені зображення ГП-Еу-Тц після контакту з розчинами цитрату. З рис. 5.21 (а) видно зростання інтенсивності світіння плівок при збільшенні концентрації Тц у розчині. З приведених рисунків видно, що при збільшенні $C_{\text{цит}}$ від $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л інтенсивність світіння плівок значно збільшується, що корелює з даними, одержаними за допомогою спектрофлуориметра (рис. 5.17).

Досліджено можливість регенерації ГП-Еу-Тц для їх багаторазового використання. Для цієї метою використали розчин НСІ, що не вступає в хімічні реакції з компонентами ГП та Еу(III), а при рН=2,0-3,0 молекула тетрацикліну та поверхня ГП-Еу є однаково позитивно заряджені. Для регенерації ГП-Еу-Тц занурювали в 0,001 моль/л розчин НСІ на 30 хв. Після цього спостерігалось зменшення $I_{\text{люм}}$ до рівня фону, що свідчить про вимивання Тц з поверхні ГП-Еу. Після повторного контакту даних плівок з розчином Тц (рН=7,2) інтенсивність люмінесценції відновлювалась: після 1-ї регенерації ГП – на 99%, після 2-на 70%.

5.4. Висновки до розділу 5.

Тетрациклін найбільш інтенсивно сорбується гібридними плівками, що синтезовані із зольей з використанням суміші Tween 20 (0,035 моль/л) та Pluronic F127 ($3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) як структуруючих темплатів. Інтенсивність оптичної густини та люмінесценції ГП зростає пропорційно збільшенню концентрації Тц у розчині, що покладено в основу розробки сорбційно-СФ та -Люм методик його визначення.

Модифікування гібридних плівок іонами Еу(III) при рН=6,0 дозволяє підвищити чутливість визначення тетрацикліну за рахунок утворення на поверхні люмінесцентної комплексної сполуки Еу-Тц складу 1:1.

Порівняння хіміко-аналітичних характеристик методик свідчить про перспективність використання системи ГП-Еу для сорбційно-Люм визначення Тц з огляду на більшу чутливість даної методики та ширший діапазон лінійності ГГ.

Використання цитратної кислоти як другого ліганду для визначення Тц за допомогою ГП, модифікованих Eu(III) дозволяє підвищити чутливість визначення за рахунок утворення на поверхні різнолігандного комплексу ГП-Eu-Тц-Цит. Межа виявлення Тц за 3S критерієм становить $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, що відповідає ГДК Тц у молоці та може бути використано для подальшої розробки методики визначення Тц у даному об'єкті.

РОЗДІЛ 6

АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ГІБРИДНИХ ПОКРИТТІВ

6.1. Спектрофотометричне визначення формальдегіду

Формальдегід а також, речовини, здатні його виділяти при розкладанні, широко використовуються у косметичній промисловості як антисептики і консерванти [189]. Через високу розчинність формальдегіду у воді, актуальним є його визначення у водній фазі [88]. ГДК формальдегіду у косметичних продуктах для зовнішнього застосування складає 0,2% (мас.), що відповідає 0,066 моль/л [190]. При більш високих концентраціях він проявляє токсичну та алергенну дію. Згідно нових даних Міжнародного агентства по дослідженню раку (МАДР (IARC)) формальдегід є також можливим мутагеном та канцерогеном [191]. Таким чином, розробка швидких та чутливих методик визначення даного токсиканту у косметичних миючих засобах є важливим аналітичним завданням.

6.1.1. Методика спектрофотометричного визначення формальдегіду з використанням гібридної плівки, модифікованої малахітовим зеленим. Визначення формальдегіду спектрофотометричним методом з використанням ГП-МЗ проводять за градувальним графіком. Перед роботою розчини всіх реактивів термостатують на водяній бані при $25\pm 2^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Для побудови градувального графіку у стакани ємністю 50 мл вносять по 0,5 мл 0,02 моль/л H_2SO_4 , $1\cdot 10^{-3}$ моль/л стандартний розчин формальдегіду об'ємом: 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 мл. Об'єм кожного розчину доводять до 6,0 мл розрахованою кількістю води. Далі у кожний стакан вносять по 4,0 мл 0,25 моль/л KBrO_3 , перемішують і одразу опускають по одному скельцю з ГП-МЗ. Стакани поміщають на водяну баню при $25\pm 2^\circ\text{C}$ на 5 хв. ГП-МЗ виймають, ставлять вертикально у кювету на 0,5 см, яку заповнюють дослідженим розчином. Вимірюють оптичну густину ГП-МЗ

при 590 нм відносно кювети з ГП, що контактувала з усіма розчинами, крім формальдегіду. Розраховують ступінь знебарвлення ГП-МЗ ($\Delta A_{590, \%}$) за формулами 2.7 та 2.8. (розділ 2, стор 58-59). Рівняння градууювального графіку має вигляд: $\Delta A_{590, \%} = (-1,05 \pm 0,60) + (0,99 \pm 0,09) \cdot (C, 10^{-5}, \text{ моль/л})$, $R^2 = 0,98$, діапазон лінійності ГГ складає $5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4}$. Межа виявлення за 3S критерієм становить $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Оскільки об'єктом визначення є косметичні миючі засоби, вивчено заважаючий вплив їх основних макро та мікро-компонентів, причина вибору яких описана у розділі 2, стор 47. Результати представлені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Вплив деяких компонентів миючих засобів на визначення $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2,4 мг/л) формальдегіду у модельних розчинах: рН=2,0, T=25±2°C

Компонент, (X)	Конц (X) в розчині*, мг/л	Конц., що не заваж. визн., мг/л	Молярний надлишок X, що не заваж. визн.
NaCl	70-3000	880	-
K(I)	-	40	15
Zn(II)	3	65	30
Аскорбінова кислота	-	350	150
H ₃ Cit	100	1920	800
Глюкоза	-	180	75
Етанол	-	96	40
Фенол	-	7	3
Сечовина	15	16	7
Гліцерин	76	9	5
НПАР (Tween 80)	76	1310	550
КПАР (ДДСН)	270	290	120
Альдегіди	Бутиловий, ізовалеріановий, бензальдегід	30	8, 86, 110
		35	
		45	

Примітка: * вміст компоненту у зразку після пробопідготовки згідно відомостей про середній вміст компонентів у косметичних миючих засобах [189].

Було встановлено, що досліджувані речовини при вказаних у таблиці та менших концентраціях не заважають визначенню $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2,4 мг/л) формальдегіду.

При зазначених концентраціях визначенню формальдегіду в косметичних миючих засобах не заважають майже всі перераховані компоненти окрім гліцерину. Заважаючий вплив гліцерину проявлявся у заниженні результатів, можливо, через його взаємодію з KBrO_3 . Проте, як відомо з літератури, гліцерин доволі рідко вводиться у косметичні миючі засоби [189]. Заважаючий вплив неорганічних катіонів, НПАР і КПАР при концентраціях вищих, за вказані у табл. 6.2. проявляється у заниженні результатів, очевидно через вимивання барвника з плівки. Альдегіди завищують результати визначення формальдегіду, можливо, через аналогічний до формальдегіду механізм взаємодії. Для усунення можливого заважаючого впливу високих концентрацій ПАР перед проведенням визначення нами пропонується розбавлення проби.

Розроблена методика придатна для визначення формальдегіду в безгліцериновмісних косметичних миючих засобах на рівні $0,3 \leq \text{ГДК}$ і вище.

6.1.2. Визначення формальдегіду у антисептичному засобі. Згідно даних, зазначених виробником на упаковці, 100 мл розчину антисептичного препарату «Формідрон» (фармацевтична фабрика «Вісла», Україна) містять: у 39,5 мл 95% етилового спирту, 10 г розчину формальдегіду, одеколон.

Розчин препарату «Формідрон» використовують для аналізу без додаткової пробопідготовки. 1 мл препарату розводять водою у колбі об'ємом 100 мл. Відбирають аліквоти по 2,5 мл, переносять у три колби на 25 мл та доводять до мітки водою. Для визначення формальдегіду за методом добавок у другу і третю колби вносять 0,07 та 0,14 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину CH_2O . Розчин щільно закривають і витримують 1 годину при кімнатній температурі для встановлення рівноваги. Далі проводять всі операції як

описано у розділі 6.1.1, об'єм аліквоти складає 1,0 мл. Концентрацію CH_2O в препараті розраховують за методом стандартних добавок [152].

Результати визначення формальдегіду у антисептичному засобі «Формідрон» за розробленою методикою наведено у табл 5. Одержані результати визначення порівнювали з даними, одержаними за стандартним титриметричним методом [142].

Результати визначення формальдегіду в антисептичному засобі «Формідрон» за розробленою методикою узгоджуються з даними, отриманими стандартним титриметричним методом ($3,50 \pm 0,04\%$) і заявленим вмістом (3,5%).

6.1.3. Визначення добавок формальдегіду у косметичних миючих засобах. Розроблену спектрофотометричну методику з використали для визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах. Визначення проводили за методом добавок. Для дослідження використали дитячий шампунь, що не містив консервантів- «Jonson'sBaby» (виробник: фірма «Johnson&Johnson», Італія), дитячий шампунь «Adventure», а також гелі для душу «Vichy», що містили у своєму складі консерванти, здатні виділяти CH_2O при розкладанні – бронопол та полікватерніум-7 відповідно.

Згідно даних, зазначених виробником на упаковці, склад шампуню «Jonson'sBaby» наступний: вода, коко-глюкозид, лауроамфоацетат натрію, сульфат натрію лаурилової кислоти, кислота лимонна, екстракт паростків пшениці, полісорбат 20, ПЕГ-80, сорбітан лаурат, ПЕГ-150 дистеарат, полікватерніум-10, пропілен гліколь, молочна кислота, тридесет-9, ПЕГ-40 гідрогенізована касторова олія, бензоат натрію, потассіум сорбат, віддушка, барвники CI 19140, CI 17200.

Склад шампуню «Adventure»: вода, сульфат натрію лаурилової кислоти, какамід ДЕА, кокамідопропіл бетаїн, натрію хлорид, кислота лимонна, ПЕГ-8 лінолеат, віддушка, 2-бромо-2-нітропропан-1,3-діол, ліналол, CI 19140.

Робочий розчин шампуню готують наступним чином: точні наважки шампуню по 1,000 г кількісно переносять у три колби на 100 мл, у другу і третю вносять 10,0 та 20,0 мл 0,01 моль/л стандартного розчину CH_2O так, щоб у кінцевому об'ємі його вміст був $1,0 \cdot 10^{-3}$ і $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Розчини шампуню з добавкою CH_2O щільно закривають і витримують 1 годину при кімнатній температурі. Далі проводять всі операції як описано у розділі 6.1.1, об'єм аліквоти складає 2,0 мл. Концентрацію CH_2O в розчинах розраховують за методом стандартних добавок.

Результати визначення формальдегіду у бідистиляті, антисептичному засобі та косметичних миючих засобах за розробленою методикою наведені у табл. 6.2.

Таблиця 6.2

**Результати визначення формальдегіду з використанням ГП-МЗ;
n=3, P= 0,95**

Об'єкт	Формальдегід- вмісний консервант	C(CH_2O), мг/л		S _r
		Введено	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
Дистильована вода	-	2,40	2,43±0,12	0,02
		6,00	6,03±0,30	0,02
Антисептичний препарат «Формідрон»	Формальдегід	-	3,48±0,17*	0,02
		-	3,51±0,26	0,03
		1,00	4,53±0,33	0,03
		2,10	5,59±0,27	0,02
Шампунь «Johnson's Baby»	Полікватерніум-10	3,00	3,08±0,23	0,03
		6,00	6,04±0,31	0,02
Шампунь «Adventure»	Бронопол	3,00	3,05±0,22	0,03
		5,00	5,03±0,25	0,02
Гель для душу «Essentielles»	Полікватерніум-7	3,00	3,06±0,21	0,03
		5,00	5,05±0,26	0,02

6.1.4. Порівняння аналітичних характеристик розробленої методики з описаними раніше. У порівнянні з відомими титриметричними методами визначення формальдегіду [142] розроблена методика сорбційно-спектрофотометричного визначення характеризується у 100 разів більшою чутливістю. У порівнянні з відомими класичними спектрофотометричними методиками визначення формальдегіду у водних розчинах розроблена методика з використанням плівкових покриттів характеризується більшою експресністю, селективністю і не передбачає використання токсичних похідних гідразину (розділ 1.6 стор 33).

Для визначення CH_2O у літературі повідомляється про застосування сенсорів, в основу роботи яких закладені реакції різного типу. Особливий інтерес для високоселективного визначення CH_2O , як видно із таблиці 6.4. представляють сенсори на основі ферментів [192], а саме на основі алкоголь-оксидази та формальдегід дегідрогенази [193, 199]. Перевагою розробленої методики у порівнянні з відомими сенсорами на основі ферментів є у 10-1000 краща чутливість, висока експресність (час відгуку 5 хв), вони не потребують спеціальних умов зберігання та додаткової стабілізації ферментів [194,195].

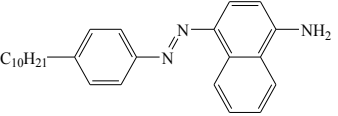
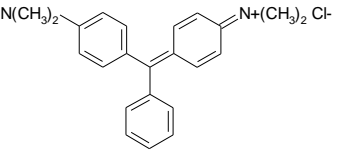
Більш зручними у роботі є оптичні сенсори з чутливими елементами на основі органічних реагентів для класичних СФ методик. Розроблену методику порівнювали з відомими аналогами (табл. 6.3). Більшість запропонованих сенсорів такого типу не можна застосовувати для аналізу водних розчинів, що обумовлене невисокою стійкістю реагентів до вимивання, а деякі навіть не можна використовувати за вологості повітря >50%. Використання некомерційних реагентів ускладнює процес одержання плівок [184], а закріплення реагенту на паперовому носії дозволяє одержувати тільки напівкількісні результати. Отже, перевагами розробленої методики з відомими аналогами є у 10 разів більша чутливість, можливість проведення визначення з водних розчинів, а не тільки у повітрі, відсутність етапу фільтрування та висушування сорбенту перед вимірюванням, експресність індикаторної реакції [201].

Таблиця 6.3

Порівняльна характеристика методів визначення формальдегіду з використанням сенсорів

Реагент	Метод визн.	Сенсорна основа	Об'єкт	$S_r, \%$	Час відгуку	Фільтрування та висушування сорбенту	Визн.конц., моль/л	Л-ра
Алкоголь оксидаза	Амп	ГМЕМА-SiO ₂	мод. р-н	15	-	-	10 ⁻³ -0,1	[196]
	Пот	Глутаровий альдегід-бичачий альбумін, декстрин		1-3	-	-	0,01-0,3	[197]
	Пот	poly(nBA-NAS)	м'ясо криля	1,1	5 с	-	3·10 ⁻⁴ -0,3	[198]
формальдегіддегідрогеназа	Амп	SiO ₂ -плівка	Пов	-	-	-	МВ1,2·10 ⁻³	[199]
Люмінол+КІО ₄	ХЛ	Аніонно-обмінна колонка, пр.-інж	пов., стічні води	<3	-	-	1,5·10 ⁻⁷ - 3·10 ⁻⁵	[200]
Ацетилацетон	СФ	SiO ₂ -порошок	Пов	4,6-6,3	1-6 год	+	5·10 ⁻⁶ -4·10 ⁻⁵	[201]
Флуорал-Р	СФ	SiO ₂ -плівка	Пов	-	30 хв	-	МВ=1·10 ⁻⁵	[202]
Пурпальд	СФ	Паперова стрічка	питна вода	-	3 хв	-	8·10 ⁻⁸ -2·10 ⁻⁵	[203]

Продовження таблиці 6.4

Реагент	Метод визн.	Сенсорна основа	Об'єкт	$S_r, \%$	Час відгуку	Фільтрування та висушування сорбенту	Визн.конц., моль/л	Л-ра
Похідне нафтолового червоного(CR-418) 	СФ	Пластифікована мембрана пр.-інж	мод. р-н	-	15-20	-	$1 \cdot 10^{-4}$ - $0,1$ $MB=3 \cdot 10^{-4}$	[204]
Малахітовий зелений 	СФ	Гібридна плівка	шампунь, антисептик	2-3	5	-	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,0 \cdot 10^{-4}$ $MB=3 \cdot 10^{-5}$	Дана робота

Примітки: Амп – амперометричний; Пот – потенціометричний; пов. – повітря; мод.р-н – модельний розчин; пр.-інж – проточно-інжекційний; ГМЕМА – 2-гідроксиетилметакрилат; poly(nBA-NAS) - полі(n-бутил акрилат-N-акрилоксисукцинімід); ДНФГ – динітрофенілгідразин.

6.2. Сорбційно-спектрофотометричне та люмінесцентне визначення тетрацикліну за допомогою гібридних плівок

Антибактеріальна дія тетрацикліну проявляється в інгібуванні моноамінооксидази, тобто у стримуванні розвитку заквасочної мікрофлори молочних продуктів, що продовжує тривалість їх зберігання [205]. Підвищений вміст антибіотику ($>0,1$ мг/л) при порушенні норм виробництва молочної продукції зумовлює алергічну, токсичну і мутагенну дію на організм людини, що вимагає розробки швидких та чутливих методик аналізу даних об'єктів.

6.2.1. Методика сорбційно-спектрофотометричного та люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням гібридної плівки. Визначення тетрацикліну СФ та Люм методами з використанням ГП проводять за градувальним графіком. При СФ дослідженнях для одержання однієї точки ГГ використовували по три плівки, для Люм – одне.

Для побудови градувального графіку для визначення Тц у хімічний стакан ємністю 50 мл вносять аліквотну частину $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину Тц у розрахунку, щоб кінцева концентрація у 10,0 мл розчину складала $6,0 \cdot 10^{-6} \div 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, додають 0,5 мл 0,2 моль/л H_2SO_4 до рН 2,0. Суміш доводять водою до загального об'єму 10,0 мл, перемішують і вносять ГП. Через 30 хв ГП виймають, висушують на повітрі, три плівки складають разом і вимірюють оптичну густину при $\lambda_{max}=380$ нм. Інтегральне значення люмінесценції ГП вимірюють за допомогою комбінованого ридеру з використанням світлофільтру на 528 ± 20 нм при $\lambda_{ex}=380$ нм. За одержаними даними будують градувальні графіки в координатах $\Delta A_{380} - C_{Tц}$, $\Delta I - C_{Tц}$ де ΔA_{380} та ΔI – оптична густина та люмінесценція ГП після контакту з розчином тетрацикліну; $C_{Tц}$ – концентрація тетрацикліну у розчині, 10^{-5} моль/л. Рівняння градувальних графіків та межі виявлення за 3S критерієм

наведені у табл. 6.5. Градувальні графіки для СФ та Люм визначення Тц у розчині лінійні у діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ та $6 \cdot 10^{-6}$ - $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л відповідно. Досліджуваний розчин об'ємом 2,0 мл з невідомою концентрацією Тц вносять стакан і проводять вимірювання, як описано вище. Концентрацію визначають за градувальним графіком. Результати сорбційно- СФ та Люм визначення Тц у бідистильованій воді за допомогою ГП наведені у таблиці 6.4.

Таблиця 6.4

Метрологічні характеристики ГГ сорбційно-СФ та -Люм визначення Тц з використанням ГП (n=4, P=0,95)

Метод	Плівка	Рівняння ГГ, (C, 10^{-6} моль/л)	R ²	МВ, 10^{-6} моль/л
СФ	ГП	$\Delta A_{380} = (-0,009 \pm 0,002) + (0,0026 \pm 0,0001) \cdot C$	>0,98	5,0
	ГП-Eu	$\Delta A_{400} = (0,005 \pm 0,002) + (0,0023 \pm 0,0001) \cdot C$	>0,98	3,0
Люм	ГП	$\Delta I^{II} = (-11,0 \pm 3,1) + (3,1 \pm 0,1) \cdot C$	>0,99	4,0
	ГП-Eu	$\Delta I^{II-Eu} = (23 \pm 3) + (41 \pm 1) \cdot C$	>0,99	0,6

6.2.2. Методика сорбційно-спектрофотометричного та люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням гібридної плівки, модифікованої іонами Eu(III). Визначення тетрацикліну СФ та Люм методами з використанням ГП-Eu проводять за градувальним графіком. Для СФ досліджень та у якості порівняння використовують по три плівки, для Люм досліджень – одне. Для побудови градувального графіку у стакан ємністю 50 мл вносять аліквотну частину $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину Тц з таким розрахунком, щоб його кінцева концентрація у 10,0 мл розчину складала $1,0 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, додають 2,0 мл 20% розчину уротропіну. Суміш доводять водою до загального об'єму 10 мл до рН=7,2, перемішують і вносять ГП. Через 20 хв плівки виймають, промивають водою та витримують у сушильній шафі при 50°C протягом 40

хв або 10 хв під вакуумом для видалення фізично зв'язаної води. Для СФ визначення три плівки складають разом і вимірюють оптичну густина при $\lambda_{\max}=400$ нм. Інтегральне значення люмінесценції одного скельця вимірюють з використанням світлофільтру на 620 ± 40 нм при $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм. Градувальні графіки будують в координатах $\Delta A_{400} - C_{\text{Tц}}$, та $\Delta I - C_{\text{Tц}}$ де ΔA_{400} та ΔI – оптична густина та люмінесценція ГП-Eu після контакту з розчином тетрацикліну; $C_{\text{Tц}}$ – концентрація тетрацикліну у розчині, 10^{-5} моль/л. Рівняння градувальних графіків та межа виявлення за $3S$ критерієм наведені у таблиці 6.5. Градувальні графіки для СФ та Люм визначення Тц у розчині лінійні у діапазоні концентрацій $3 \cdot 10^{-6}$ - $2,5 \cdot 10^{-5}$ та $1 \cdot 10^{-6}$ - $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л відповідно. Досліджуваний розчин об'ємом 2,0 мл з невідомою концентрацією Тц вносять у стакан і проводять вимірювання, як описано вище. Концентрацію визначають за градувальним графіком.

Результати сорбційної-СФ та -Люм визначення у бідистильованій воді за допомогою ГП-Eu наведені у таблиці 6.4.

Таблиця 6.5

Результати сорбційно- СФ та Люм визначення Тц у бідистильованій воді за розробленими методиками (n=4, P=0,95)

Метод	Плівка	$C_{\text{Tц}}, 10^{-5}$ моль/л		S_r
		Введено, х	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
СФ	ГП	1,5	$1,6 \pm 0,1$	0,04
		2,5	$2,6 \pm 0,1$	0,02
	ГП-Eu	0,50	$0,54 \pm 0,06$	0,07
		1,50	$1,46 \pm 0,07$	0,03
Люм	ГП	0,80	$0,78 \pm 0,05$	0,04
		1,20	$1,26 \pm 0,06$	0,03
	ГП-Eu	0,50	$0,51 \pm 0,04$	0,05
		1,50	$1,57 \pm 0,05$	0,02

Результати, наведені у табл. 6.6., свідчать про задовільну правильність і відтворюваність методик.

Завдяки більшому діапазону лінійності ГГ (див табл. 6.5), та більшій чутливості методики, найбільш перспективним є сорбційно-Люм метод визначення Тц з використання системи ГП-Еу. За чутливістю дана методика може успішно конкурувати з відомими методиками визначення Тц за допомогою твердофазних реагентів, але поступається методикам визначення Тц у водних розчинах (розділ 1).

Оскільки об'єктом визначення є молоко, на результати визначення $1 \cdot 10^5$ моль/л тетрацикліну у модельному розчині дослідили вплив основних макро- та мікрокомпонентів молока [206] та деяких антибіотиків, які можуть використовуватися у с/г як кормові. Результати наведені у таблиці 6.6.

Таблиця 6.6

Вплив деяких макро- та мікрокомпонентів молока на результати визначення $1 \cdot 10^5$ моль/л Тц за допомогою ГП-Еу; рН=7,2

Компонент,(X)	$C_{\text{у пробі}}, \text{ моль/л}$ [103, 206]	$C_{\text{X}},$ моль/л	Заважаючий вплив
Na(I),	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,01	-
K(I)	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,01	-
$\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	$8 \cdot 10^{-3}$ (Cl)	0,01	-
Казеїн	-	0,01	
Альбумін	$9 \cdot 10^{-7}$	0,01	-
Цукроза	0,028	0,15	-
Фосфор (HPO_4^{2-})	$1,2 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} *$	$2 \cdot 10^{-5}$	-
Глюкоза	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-
Ca(II)	$1,2 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-3} *$	$5 \cdot 10^{-4}$	+
Fe(III)	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	+
Al(III)	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	+
Zn(II)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	+
<i>Продовження таблиці 6.7</i>			

Заважаючий компонент,(X)	$C_{\text{у пробі, моль/л}}$ [103, 206]	$C_{\text{X,}}$ моль/л	Заважаючий вплив
Доксидиклін	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$	+
Ампіцилін	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Стрептоміцин		$1 \cdot 10^{-5}$	+

Примітки: - не заважає; + заважає; *у перерахунку на 20-33% розчинних солей.

Визначенню Тц не заважають на рівні їх середнього вмісту у молоці: казеїн, цукор, альбумін та глюкоза, неорганічні катіони та аніони: Na(I), K(I), Cl, SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , а також еквімолярні концентрації антибіотиків пеніцилінової групи, зокрема ампіцилін. У еквівалентній кількостях заважають визначенню антибіотики тетрациклінового ряду (доксидиклін) та аміноглікозидні (стрептоміцин), оскільки вони також здатні сенсibiliзувати люмінесценцію Eu(III) [207]. Заважаючий вплив Ca(II), Fe(III), Zn(II), Al(III) на результати визначення Тц можна пояснити утворенням у розчині більш стійких комплексів H_2Tc^- з цими іонами, ніж з Eu(III): $\lg\beta_1 \text{ OTc:Ca}=4,4$, $\lg\beta_1 \text{ OTc-Fe}=9,9$, $\lg\beta_1 \text{ OTc:Zn}=4,9$, $\lg\beta_1 \text{ OTc-Al}=7,4$, де OTc – окситетрациклін [208].

Усунення заважаючого впливу компонентів молока для визначення тетрацикліну з ГП-Eu.

Оскільки відомо, що Тц схильний до утворення з іонами металів, присутніх у молоці, більш стійкі комплекси, ніж з Eu(III), досліджено вплив маскуючих реагентів для усунення даного впливу. Відомо, що Ca(II) присутній у молоці у трьох формах:

- у вигляді вільного або іонізованого Кальцію - 11%;
- у вигляді фосфатів (точно не встановлено - фосфат, гідрофосфат, дигідроксофосфат чи більш складних сполук) та цитратів Ca(II) \approx 66%;

- Кальцію, що міцно зв'язаний з казеїном $\approx 23\%$.

Загалом у розчинній формі перебуває $\approx 33\%$ кальцію. Також слід відмітити, що нагрівання зсуває рівноважний стан солей від розчинного до колоїдного стану, які у свою чергу зв'язуються з міцелами казеїну, а розчинні - залишаються у молочній сироватці.

З літератури відомо, що найбільш ефективним методом пробопідготовки молока перед ВЕРХ визначенням Тц є екстракція буфером Мак-Ілвейна, до складу якого входить 0,2 моль/л Na_2HPO_4 та 0,1 моль/л цитратної кислоти. Застосування даного підходу обумовлене утворенням достатньо стійких комплексів: $\lg K_1$ казеїнфосфатного комплексу з Ca(II) =6,3, з HPO_4^{2-} =2,8, H_2PO_4^- =1,4, з Cit^{3-} =4,8. Як відомо, введення даної суміші руйнує комплекс Тц- Ca(II) -казеїн, зв'язує Ca(II) у комплекси більшої стійкості, ніж з Тц та депротонує (коагулює) білок, що зручно для його відділення [111-114]. Отже, для усунення заважаючого впливу іонів Ca(II) , Fe(III) , Al(III) , Zn(II) були дослідженні: цитратна кислота, Na_2HPO_4 та Na_2Edta . Результати СФ визначення Тц, яке проводили як описано у підрозділі 6.2.2., представлені у табл. 6.7.

Таблиця 6.7

Результати сорбційної-СФ визначення Тц з використанням ГП-Еу у бідистиляті (1) та модельному розчині* у присутності маскуючих іонів (2-4) (n=3, P=0,95)

Введено $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Тц		
№	Маскуючі агенти $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Знайдено $C \cdot 10^{-5}$ моль/л
1	-	$1,2 \pm 0,09$
2	Na_2Edta	$0,2 \pm 0,1$
3	Na_2HPO_4	$0,2 \pm 0,1$
4	Cit	$1,2 \pm 0,08$

Примітки: *Склад модельного розчину: $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л Ca(II) та $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\text{Fe(III)} + \text{Al(III)} + \text{Zn(II)}$ (у еквімолярних кількостях).

З наведеної таблиці видно, що у присутності іонів металів та надлишку Na_2Edta та Na_2HPO_4 (№ 2 та №3) результати визначення Тц є значно

заниженими, обумовлене зменшенням сорбції антибіотику на ГП-Eu, викликане утворенням на поверхні ГП комплексних сполук з Eu(III) більшої стійкості, ніж з Тц [186]. В той же час дані, одержані у присутності Cit (№4) свідчать про успішне усунення заважаючого впливу металів. Оскільки при рН=7,2 у досліджуваній системі Cit^{3-} є домінуючою формою у розчині (константи дисоціації цитратної кислоти $\text{pK}_{a1}=3,13$, $\text{pK}_{a2}=4,66$, $\text{pK}_{a3}=6,4$, $\text{pK}_{a4}=16$), за даних умов вірогідне утворення більш стійких комплексів металів з Cit^{3-} , ніж з Тц ($\lg K_1$: Ca(II) - 4,7, Fe(III) - 11,4, Zn(II) - 5,0 [176], Al(III) - 11,7 [209]).

6.2.3. Методика сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням гібридної плівки, модифікованої іонами Eu(III) у присутності цитрату. Визначення Тц сорбційно-Люм методом з використанням ГП-Eu проводять за градувальним графіком. Для побудови градувального графіку у стакан ємністю 50 мл вносять аліквотну частину розчину Тц з таким розрахунком, щоб кінцева концентрація у 10,0 мл розчину складала $8 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, додають 2,0 мл 20% розчину уротропіну (рН=7,2) та 1,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину цитратної кислоти. Суміш доводять водою до загального об'єму 10,0 мл і перемішують. Далі проводять операції описані у підрозділі 6.2.2. Інтегральне значення люмінесценції вимірюють з використанням світлофільтру на 620 ± 40 нм при $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм як вказано у підпункті 6.2.1. Як порівняння використовують скельце з ГП-Eu, що контактувало з усіма розчинами, крім Тц. Градувальний графік будують в координатах $\Delta I - C_{\text{Тц}}$ де ΔI – люмінесценція ГП-Eu після контакту з розчином Тц та Cit; $C_{\text{Тц}}$ – концентрація Тц у розчині, 10^{-5} моль/л. Рівняння градувального графіку має вигляд $\Delta I^{\text{ГП-Eu}} = (22 \pm 2) + (86 \pm 3) \cdot (C, 10^{-6}, \text{ моль/л})$, $R^2=0,99$; лінійність ГГ спостерігається у діапазоні концентрацій $6 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, межа виявлення за 3S критерієм становить $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Результати сорбційно-Люм визначення Тц у бідистиляті з допомогою ГП-Еу у присутності Цит наведені у таблиці 6.9.

6.2.4. Сорбційно-люмінесцентне визначення добавок тетрацикліну у молоці за допомогою гібридної плівки, модифікованої іонами Еу(III). Для дослідження було використане молоко коров'яче пастеризоване фірми «Слов'яночка» (жири 2,5%, білки 3,6%, вуглеводи 4,6%) та ультра пастеризоване коров'яче молоко торгових марок «Hasendado» (жири 3,6%, білки 3,0%, вуглеводи 4,7%) та «Cremosita» (жири 3,6%, білки 3,0%, вуглеводи 4,6%)

Сироватку молока одержують за стандартною методикою [155]. Для визначення добавок Тц за допомогою ГП-Еу у 100 мл молока вносять робочий розчин Тц у такому розрахунку, щоб його концентрація у молоці складала $1,25 \cdot 10^{-5}$ - $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для гомогенізації молоко перемішують на магнітній мішалці протягом 15 хв. Після перемішування для аналізу відбирають 10,0 мл молока, вносять у стакан ємністю 50 мл, додають 0,4 мл 0,2 моль/л цитратної кислоти на нагрівають на водяній бані при 60-80°C протягом 5-10 хвилин до утворення сирнистого осаду. Розчин з осадом охолоджують, переносять у центрифужну пробірку і центрифугують при 1500 об/хв протягом 20 хв (або 3000 об/хв. протягом 5 хв). Рідину над осадом декантують та фільтрують через подвійний паперовий фільтр «синя стрічка», попередньо змочений $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л цитратною кислотою. Одержаний фільтрат переносять у колбу на 25 мл. Осад у центрифужній пробірці двічі обробляють 7,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л цитратної кислоти, центрифугують, декантують та відфільтровують. Фільтрати об'єднують та доводять до мітки у колбі на 25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л цитратною кислотою. Для аналізу беруть 5 мл одержаного розчину. Далі проводять операції описані у підрозділі 6.2.2. Концентрацію тетрацикліну у пробах розраховують за методом добавок (розділ 2, формула 2.9.). Результати визначення добавок Тц у пробах молока за розробленою методикою наведено у таблиці 6.8.

Таблиця 6.8

Результати визначення добавок Тц у молоці з використанням ГП-Еу (n=3, P=0,95)

Об'єкт	C _{Тц} , мг/л		S _r
	Введено	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
мод. р-н*	0,44	0,43±0,04	0,04
	2,66	2,64±0,14	0,02
	2,66**	2,61±0,13	0,02
«Слов'яночка» (Україна)	1,00***	0,98±0,04	0,02
	1,11	1,06±0,18	0,07
	2,22	2,09±0,26	0,05
«Hasendado» (Іспанія)	0,66	0,68±0,03	0,02
	1,77	1,81±0,09	0,02
«Cremosita» (Іспанія)	0,22	0,24±0,02	0,04
	0,88	0,91±0,04	0,02

Примітки:

*Склад модельного розчину: $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л Са(II), $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л Fe(III)+Al(III)+Zn(II) (у еквімолярних кількостях), $C_{\text{Сг}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

** - використовували ГП після регенерації;

*** - визначено методом ВЕРХ-ДМ.

Одержані дані характеризуються задовільною правильністю і відтворюваністю та узгоджуються з результатами, отриманими стандартним методом обернено-фазової ВЕРХ з використанням діодно-матричного детектору. Проте всі гібридні методи потребують трудомісткої пробопідготовки, добре обладнаної лабораторії та кваліфікованого персоналу для проведення аналізу. Тому проблема розробки експресного простого у

використанні методу визначення тетрацикліну, що не потребуватиме значної пробопідготовки, залишається актуальною.

Як видно із таблиці, у пастеризованому молоці Тц знаходиться на рівні нижче МВ. Незначне завищення результатів визначення Тц у суперпастеризованому молоці може бути обумовлений присутністю у аналізованому розчині продуктів деструкції органічних сполук, як наслідок процедури суперпастеризації [210]. Такі речовини можуть утворювати комплексні сполуки з іоном європію відповідно, дещо завищувати результати.

6.2.5. Порівняння розробленої методики з відомими аналогами. Розроблену сорбційно-люмінесцентну методику визначення тетрацикліну з використанням плівкового покриття ГП-Еу порівняно з відомими методиками люмінесцентного визначення тетрацикліну з використанням сорбентів, модифікованих Еу(III) (табл. 6.9)

Таблиця 6.9

Порівняльна характеристика люмінесцентних методів визначення тетрацикліну з використанням твердофазних реагентів, модифікованих Eu(III)

Сенсорна основа – реагент	Сер. товщ. основи/маса сорбенту	Об'єкт	Особливості	Регенерація	Фільтрув. та висушув. сорбенту	Визн.конц., моль/л	Л-ра
Паперова стрічка-цукроза	180 μм	сироватка крові, сеча	напівкільк. метод	-	-	$7,0 \cdot 10^{-8}$ - $3,5 \cdot 10^{-6}$ МВ= $2,5 \cdot 10^{-8}$	[211]
Порошок SiO ₂ -імінодіацетатна група	0,1г	мод.р-н	-	-	+	МВ= $1 \cdot 10^{-6}$	[212]
Скляна пластина-C18-ЕДТА	210 μм	молоко	-необхідність проявляння розчином Eu-ЕДТА - напівкільк. метод	-	-	$4 \cdot 10^{-8}$ - $7 \cdot 10^{-6}$	[213]
Гібридна плівка	2μм	молоко	-	+	-	$6 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ МВ= $3 \cdot 10^{-7}$	Дана робота

Примітки: мод.р-н – модельний розчин.

Розроблена методика у порівнянні з відомими методиками з використанням твердофазних реагентів, модифікованих Eu(III), є простотою у виконанні, не потребує етапу фільтрування та висушування сорбенту, характеризується задовільною точністю визначення. Синтезовані плівки придатні до багаторазового використання. Зменшення межі виявлення можна досягти збільшенням часу затримки приреєстрації люмінесценції.

6.3. Висновки до розділу 6.

Розроблено експресну методику спектрофотометричного визначення формальдегіду в шампунях та антисептичних засобах з використанням гібридної плівки, модифікованої малахітовим зеленим. Перевагами розробленої методики у порівнянні з відповідними аналогами є збільшення чутливості у 10-100 разів, експресність (час відгуку 5 хв), можливість проведення позалабораторного аналізу (відсутність етапу фільтрування та висушування сорбенту перед вимірюванням). На відміну від більшості відомих аналогів дана методика може бути застосована для аналізу водних розчинів.

Розроблено методику люмінесцентного визначення тетрацикліну за допомогою гібридної плівки, модифікованої Eu(III) у присутності цитрату. Визначенню Тц у молоці не заважають на рівні їх середнього вмісту у молоці білки, вуглеводи, неорганічні катіони та аніони, а також еквімолярні концентрації антибіотиків пеніцилінової групи, зокрема ампіцилін. Показана можливість багаторазового використання ГП-Eu після його регенерації. Методика у порівнянні з відомими методиками з використанням твердофазних реагентів, модифікованих Eu(III), є простотою у виконанні, не потребує етапу фільтрування та висушування сорбенту, характеризується задовільною точністю визначення. Синтезовані плівки придатні до багаторазового використання.

ВИСНОВКИ

Шляхом введення темплатів неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР), сульфонатних поліелектролітів (ПЕ) (полівінілсульфокислоти ПВСК і полістиролсульфокислоти ПССК) під час золь-гель синтезу плівок, а також шляхом контролю способу нанесення золю і його температурної обробки, розроблено умови одержання стійких гібридних плівок на поверхні скляних підложок, що характеризуються відтворюваними сорбційними і оптичними характеристиками.

Використання суміші НПАР: Tween20 розгалуженої будови та триблок сополімеру Pluronic F127 лінійної будови призводить до одержання мезоструктурованих, рівномірних, мезопоруватих плівок з високою адгезією до скла. На прикладі діоксазафосфоканового похідного ціанінового барвника і тетрацикліну продемонстровано, що введення в золь НПАР у молярному співвідношенні Tween20:PluronicF127=10:1 відповідно, сприяє одержанню плівок, що мають найбільшу сорбційну ємність за аналітами.

Введення сульфонатних поліелектролітів у золь у процентному співвідношенні у золі ПВСК:ПССК =1,0:0,65 сприяє підвищенню прозорості плівок у видимій ділянці спектру та покращенню сорбції катіонних барвників і тетрацикліну, у порівнянні з плівками, одержаними без поліелектролітів. По відношенню до діоксазафосфоканового похідного ціанінового барвника сорбційна ємність таких плівок підвищується у 5 разів. Одержані за оптимальних умов гібридні плівки придатні для сорбційного закріплення катіонних барвників різних типів, Eu(III) та тетрацикліну.

Розроблено простоту у виконанні, експресну методику спектрофотометричного визначення формальдегіду у шампунях і фармацевтичних препаратах за його каталітичним впливом на реакцію окиснення малахітового зеленого, сорбційно закріпленого на поверхні

гібридної плівки, з межею виявлення на рівні і нижче ГДК формальдегіду для косметичних миючих засобів.

Розроблено методику люмінесцентного визначення тетрацикліну у молоці на рівні 200 мг/л за допомогою гібридної плівки, модифікованої Eu(III) . Використання цитрат-іону як другого ліганду значно підвищує інтенсивність люмінесценції комплексу на поверхні, що дозволяє у два рази підвищити чутливість сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну, ніж без використання цитрату.

Правильність та відтворюваність розроблених методик перевірено при аналізі модельних розчинів, косметичних миючих засобів, фармацевтичних препаратів і молока. Показано, що розроблені гібридні плівки є перспективними для одержання чутливих елементів оптичних сенсорів для визначення формальдегіду і тетрацикліну.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Optical sensors and biosensors based on sol–gel films / P.C.A. Jerónimo, A. N. Araújo, M. Conceição [et al.] // *Talanta*. – 2007. – V. 72, № 1. – P. 13–27.
- [2] Brinker C.I. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing / C.I. Brinker, G.W. Scherer – San Diego: Academic Press, 1990. – 912 p.
- [3] Айлер Р. Химия кремнезёма / Айлер Р. – М. : Мир, 1982, – 1127 с.
- [4] Mechanisms of pore size control in MSU-X mesoporous silica / C. Boissière, M. A. U. Martines, M. Tokumoto [et al.] // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15, № 2. – P. 509–515.
- [5] Design, synthesis and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity / C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso [et al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, № 3. – P. 682–737.
- [6] Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol–gel processing / U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 495, № 1-2. – P. 327–332.
- [7] A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates / J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth [et al.] // *J.A.C.S.* – 1992. – V. 114, № 27. – P. 10834–10843.
- [8] Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth [et al.] // *Nature*. – 1992. – V. 359, № 6397. – P. 710–712.
- [9] Ogawa M. Formation of novel oriented transparent films of layered siliceous-surfactant nanocomposites / M. Ogawa // *J. A. C. S.* – 1994. – V. 116. – P. 7941–7942.
- [10] Berquier J. M. Synthesis of transparent mesoporous and mesostructured thin silica films / J. M. Berquier, L. Teyssedre, C. Jacquiod // *J.Sol-Gel Sci. Technol.* – 1998. – V. 13, № 1/3. – P. 739–742.

- [11] Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating / Y. Lu, R. Gangull, C. A. Drewlen, M. T. Anderson [et al.] // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 364–368.
- [12] Ogawa M. A simple sol-gel route for the preparation of silica surfactant mesostructured materials / Ogawa M. // *Chem. Commun.* – 1996. – P. – 1149–1150.
- [13] Дроздова М.В. Хіміко-аналітичні властивості композитних плівок на основі оксиду силіцію, поверхнево-активних речовин та катіонообмінних поліелектролітів: дис. кандидата хім. наук: 02 00 02 / Дроздова Марія Володимирівна. – К. 2008 – 189 с.
- [14] Ting C. Y. Preparation of ultralow dielectric-constant porous silica films using Tween 80 as a template / C. Y. Ting, D.-F. Ouyan, B.-Z. Wan // *J. of the Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, № 8. – P. F164–F167.
- [15] Bagshaw S. A. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants / S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia // *Science*. – 1995. – V. 269, № 5228. – P. 1242–1244.
- [16] Assembly of mesoporous silica molecular sieves based on nonionic ethoxylated sorbitan esters as structure directors / E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias [et al.] // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11, № 6. – P. 1498–1503.
- [17] A double step synthesis of mesoporous micrometric spherical MSU-X silica particles / C. Boissière, A. van der Lee, E. Mansouri [et al.] // *Chem. Commun.* – 1999. – V. 20. – P. 2047–2049.
- [18] Effect of fat chain length of sorbitan surfactant on the porosity of mesoporous silica / M. A. U. Martines, L. S. Mendesb, J. Jorgeb [et al.] // *Orbital*. – 2009. – V. 1, № 2. – P. 193-202.
- [19] A novel route toward the synthesis of high-quality large-pore periodic mesoporous organosilicas / X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108, № 15. – P. 4684–4689.

- [20] Comparative analysis of structural and morphological properties of large-pore periodic mesoporous organosilicas and pure silicas / X. Y. Bao, X. S. Zhao, S. Z. Qiao [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, № 42. – P. 16441–16450.
- [21] Bao X. Y. Morphologies of large-pore periodic mesoporous organosilicas / Bao X. Y., Zhao X. S. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 21. – P. 10727–10736.
- [22] Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores / D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo [et al.] // *Science.* – 1998. – V. 279, № 5350. – P. 548–552.
- [23] Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15 / F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 18. – P. 8723–8732.
- [24] Sol-gel derived mesoporous silica films using amphiphilic triblock copolymers / N. Kitazawa, H. Namba, M. Aono [et al.] // *J. of Non-Crystall. Solids.* – 2003. – V. 332, № 1-3. – P. 199–206.
- [25] Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers / C. Yu, B. Tian, J. Fan [et al.] // *Chem Commun.* – 2001. – P. 2726–2727.
- [26] Mitchelson K. R. *Methods in molecular Biology* V 162 - V 1: Capillary electrophoresis of nucleic acids. Introduction to the Capillary electrophoresis of nucleic acids / K. R. Mitchelson, J. Cheng. – Humana press, 2001. – 482 p.
- [27] *Handbook of Surface and Colloid Chemistry* / Edited by K.S. Birdi. – [3d edition]. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. – 756 p.
- [28] Selective surface functionalization and metal incorporation in the micropores of triblock copolymer templated mesoporous silica / C.-M. Yang, B. Zibrowius, B. Spliethoff [et al.] // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 3205–3211.
- [29] Ordered mesoporous silica coated capillary for in-tube solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography / Y. Fan, Y. Feng, Zh. Shi [et al.] // *Analyt. Chim. Acta.* – 2005. – V. 543. – P. 1–8.

- [30] Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks / B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford [et al.] // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11, № 11. – P. 3302–3308.
- [31] Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия. 2004. – 240 с.
- [32] Hildebrand J.H. The solubility of non-electrolytes / Hildebrand J.H.. – Reinhold Publishing Corporation: New York, N.Y, USA, 1936.
- [33] Nonideal mixed micelles of Gemini surfactant homologues and their application as templates for mesoporous material MCM-48 / J. Hu, L. Zhou, J. Feng [et al.] // *J. Coll. Inter. Sci.* – 2007. – V. 315, № 2. – P. 761–767.
- [34] Wang T. W. Synthesis of cubic mesoporous silica MCM-48 by mixed micellar templates / T. W. Wang, L. R. Dai // *Chin. Chem. Let.* – 2000. – V. 11, № 12. – P. 1107–1110.
- [35] Huo Q. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials / Q. Huo, D.I. Margolese, G. D. Stucky // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 1147–1160.
- [36] Syntheses of complex mesoporous silicas using mixtures of nonionic block copolymer surfactants: understanding formation of different structures using solubility parameters / L. Chen, J. Xu, W.-H. Zhang [et al.] *J. of Col. Interf. Sci.* – 2011. – V. 353, № 1. – P. 169–180.
- [37] Witoon T. Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash / T. Witoon, M. Chareonpanich // *Mater. Let.* – 2009. – V. 63, № 15. – P. 1303–1306.
- [38] Principles of hierarchical meso- and macropore architectures by liquid crystalline and polymer colloid templating / O. Sel, D. Kuang, M. Thommes [et al.] // *Langmuir.* – 2006. – V. 22, № 5. – P. 2311–2322.
- [39] Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.

- [40] Тертых В. В., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наукова думка, 1991. – 264 с.
- [41] Запорожець О. А. Нековалентно іммобілізовані на кремнеземних сорбентах органічні реагенти в оптичних методах аналізу. – К.: Тираж, 2003. – 60 с.
- [42] Chromogenic discrimination of primary aliphatic amines in water with functionalised mesoporous silica / M. Comes, M.D. Marcos, R. Martinez-Manez [et al.] // *Adv. Mat.* – 2004. – V. 16, № 20. – P. 1783–1786.
- [43] Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups / D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen [et al.] // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, № 8. – P. 2448–2459.
- [44] Fabrication of a miniature CMOS-based optical biosensor / W.-J. Ho, J.-Sh. Chen, M.-D. Ker [et al.] // *Biosens. Bioelectr.* – 2007. – V. 22, № 12. – P. 3008 – 3013.
- [45] Collinson M. M. Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis // *Critical Reviews in Anal. Chem.* – 1999. – V. 29, № 4. – P. 289–311.
- [46] Walcarius A. Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel-derived silica-based materials // *Electroanalysis.* – 2001. – V. 13, № 8-9. – P. 701-718.
- [47] Doped mesoporous silica fibers: A new laser material / F. Marlow, M. D. McGehee, D. Y Zhao [et al.] // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 632–636.
- [48] Ganschow M. Incorporation of differently substituted phthalocyanines in the mesoporous molecular sieve Si-MCM-41 / M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 1999. – V. 3. – P. 299–309.
- [49] Chemical modification of thin silica films via the sol-gel-process / U.Georgi, E. Brendler, H. Gorz [et al.] // *J. of Sol-Gel Techn.* – 1997. – V. 8. – P. 507–509.

- [50] Butler T. M. Leaching in sol-gel-derived silica films for optical pH sensing / T. M. Butler, B. D. MacCraith, C. McDonagh // *J. Non-Crystall. Sol.* – 1998. – V. 224, № 3. – P. 249–258.
- [51] Collinson M.M. Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials / M.M. Collinson // *Trends Anal. Chem.* – 2002. – V. 21, № 1. – P. 30–38.
- [52] Sol-gel materials in electrochemistry / O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi [et al.] // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 2354–2375.
- [53] Static and time-resolved fluorescence of fluorescein-labeled dextran dissolved in aqueous solution or sequestered within a sol-gel-derived hydrogel / G. A. Baker, A. N. Watkins, S. Panday [et al.] // *Analyst.* – 1999. – V. 124. № 3. – P. 373–379.
- [54] Interrante, L.V. *Chemistry of Advanced Materials: An Overview* / M. J. Hampden-Smith, L.V. Interrante. - Wiley-VCH : New York, NY, 1998. – 207 p.
- [55] Ganesan V. Surfactant templated sulfonic acid functionalized silicamicrospheres as new efficient ion exchangers and electrode modifiers / V. Ganesan, A. Walcarius // *Langmuir.* – 2004. – V. 20, № 9. – P. 3632–3640.
- [56] Shi Y. Optically transparent polyelectrolyte-silica composite materials: preparation, characterization, and application in optical chemical sensing / Y. Shi, C. J. Seliskar // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, № 3. – P. 821–829.
- [57] Shi Y. Dual-analyte spectroscopic sensing in sol-gel derived polyelectrolyte-silica composite thin films / Y. Shi, C. J. Seliskar, W.R. Heineman // *Talanta.* – 1998. – V. 47, № 5. – P. 1071–1076.
- [58] Park J. C. Adsorption of acid dyes using polyelectrolyte impregnated mesoporous silica / J. C. Park, J. B. Joo J. Yi // *Korean J. Chem. Eng.* – 2005. – V. 22, № 2. – P. 276–280.
- [59] Joo J. B. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution / J. B. Joo, J. Park, J. Yi // *J. Hazard. Mat.* – 2009. – V. 168, № 1. – P. 102–107.

- [60] Czolk R. Stability improvement by of optochemical sol-gel film sensors by immobilization of dye-labelled dextrans / R. Czolk, M. Plaschke, J. Reichert [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1996. – V. 279, № 1-2. – P. 233–235.
- [61] Dhanasingh S. Preparation, characterization and antimicrobial studies of chitosan/silica hybrid polymer / S. Dhanasingh, Mallesha, J. Hiriyannaiah. – 2011. – V. 2, № 2. – P. 48-56.
- [62] Ogoshi T. Synthesis of anionic polymer-silica hybrids by controlling pH in an aqueous solution / T. Ogoshi, Y. Chujo // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 315-322.
- [63] Wang H. Electrochemiluminescence of tris(2,2A-bipyridine)ruthenium(II) immobilized in poly(p-styrenesulfonate)–silica–Triton X-100 composite thin-films / H. Wang, G. Xu, S. Dong // *Analyst*. – 2001. – V. 126. – P. 1095–1099.
- [64] Вольтамперометрическое определение Мо(VI) с помощью модифицированного углеситаллового электрода / О. Ю. Наджафова, Т. С. Рожанчук, В. Н. Зайцев [та ін.] // *Укр. хим. журн.* – 2008. – Т. 74, № 1–2. – С. 59–64.
- [65] *Optical chemical sensors* / [Baldini F., Chester A.N., Homola J., Martelucci S.]. – Springer : Netherlands, 2006. – 535 p.
- [66] C. Vallvey L.F. Simple resolution of butylatedhydroxyanisole and n-propyl gallate in fatty foods and cosmetics samples by flow-injection solidphase spectrophotometry / L.F. Vallvey, M.C. Valencia, A. E. Nicolás // *J. Food Sci.* – 2003. – V. 68. – P. 1595–1599.
- [67] Solid-phaseultraviolet sensing system for determination of methylxanthines / E. J. Martínez, J. F. G. Reyes, P. O. Barrales [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – V. 382. – P. 158–163.
- [68] Gel-surface enhanced fluorescence sensing system coupled to a continuous-flow assembly for simultaneous monitoring of benomyl and carbendazim / J.F.G. Reyes, P.O. Barrales, A.M. Díaz // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – V. 493. – P. 35–45.

- [69] Chromogenic discrimination of primary aliphatic amines in water with functionalized mesoporous silica / M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez [et al.] // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16, № 20. – P. 1783–1786.
- [70] Huang Y. Chemiluminescence flow biosensor system for cholesterol with immobilized reagents / Y. Huang, C. Zhang, Z. Zhang // *Anal. Sci.* – 1999. – V. 15. – P. 867–870.
- [71] Preparation of immobilized glucose oxidase column by solgel technique and its application to the chemiluminescent glucose sensor / Q. Li, Y. Wang, X. Zhang [et al.] // *Fenxi Huaxue.* – 1999. – V. 27. – P. 1274–1277.
- [72] A comparison of immobilization sol-gel methods for an optical chemical hydrazinesensor / C. Gojon, B. Dureault, N. Hovnanian [et al.] // *Sens. Act. B.* – 1997. – V. 38. – P. 154–162.
- [73] Jiwan J.-L. H. A halogen anion sensor based on the hydrophobic entrapment of a fluorescent probe in silica sol-gel thin films / J.-L. H. Jiwan, J.-Ph. Soumillion // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1997. – V. 220, № 2-3. – P. 316–322.
- [74] Lobnik A. Sol-gelbased optical sensor for continuous determination of dissolved hydrogen peroxide / A. Lobnik, M. Čajlaković // *Sens. Act. B.* – 2001. – V. 74. – P. 194–199.
- [75] Andreas Garcia E. Tris(bipyridine)ruthenium(II) doped sol-gel materials for oxygen recognition in organic solvents / E. Andreas Garcia, R. Gonzalez-Fernandez, M.E. Diaz-Garcia // *Microp. Mesop. Mater.* – 2005. – V. 77. – P. 235–239.
- [76] Balaji T. Optical sensor for the visual detection of mercury using mesoporous silicaanchoring porphyrin moiety / T. Balaji, M. Sasidharan, H. Matsunaga // *Analyst.* – 2005. – V. 130. – P. 1162–1167.
- [77] Development of a sol-gel optical sensor for analysis of zinc in pharmaceuticals / P.C. A. Jerónimo, A. N. Araújo, M. Conceição [et al.] // *Sens. Act. B.* – 2004. – V. 103, № 1-2. – P. 169–177.

- [78] Yang L. Chemical sensing using sol-gel derived planar waveguides and indicator phases / L. Yang, S. S. Saavedra // *Anal. Chem.* – 1995. – V. 67, № 8. – P. 1307–1314.
- [79] Lu W.-X. Continuous Monitoring of Adriamycin in Vivo Using Fiber Optic-Based Fluorescence Chemical Sensor / W.-X. Lu, J. Chen // *Anal. Chem.* -2003. – V. 75, № 6. – P. 1458–1462.
- [80] Fluorescent silicate materials for the detection of paraoxon / B. J. Johnson, B. J. Melde, C. Thomas [et al.] // *Sensors.* – 2010. – V. 10. – P. 2315–2331.
- [81] Sensory hybrid host materials for the selective chromo-fluorogenic detection of biogenic amines / B. García-Acosta, M. Comes, J. L. Bricks [et al.] // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2239–2241.
- [82] Rational design of a chromo- and fluorogenic hybrid chemosensor material for the detection of long-chain carboxylates / A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisshoff [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, № 1. – P. 184–200.
- [83] Molecular recognition inside of multifunctionalized mesoporous silicas: toward selective fluorescence detection of dopamine and glucosamine / V.S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 11510–11511.
- [84] Cho E. J. A mesoporous silica functionalized by a covalently bound pyridine derivative for selective optical sensing of thymidine / E. J. Cho, J. K. Kang, J. H. Jung // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 5157–5160.
- [85] Sol-gel encapsulation of lactate dehydrogenase for optical sensing of L-lactate / C. I. Li, Y.H. Lin, C.L. Shih [et al.] // *Biosens. Bioelectron.* – 2002. – V. 17, № 4. – P. 323–330.
- [86] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human / Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxy-2-propanol. - Lyon, France, 2006. – V. 88, 478 p.
- [87] The determination of certain formaldehyde releasers in cosmetic products: 22nd plenary meeting of The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products (SCCPNFP), 17 Dec. 2002. – 9 p.

- [88] Огородников С.К. Формальдегид/ С.К. Огородников. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
- [89] Rosen M. Free formaldehyde in anionic shampoos / M.Rosen, A. Mc Farland // J. Soc. Cosmet. Chem. – 1984. – V. 35. – P. 157–169.
- [90] Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
- [91] Continuous determination of gaseous formaldehyde by a chemiluminescence method / Maeda Y., Hu X., Iton S. [et al.] // Analyst. – 1994. – V. 119, № 10. – P. 2237–2240.
- [92] Li Q. Flow-injection spectrofluorometric determination of trace amounts of formaldehyde in water after derivatization with acetoacetanilide / Q. Li, M. Oshima, S. Motomizu // Talanta. – 2007. – V. 72, № 5. – P. 1675–1680.
- [93] Lu X. Determination of Formaldehyde in Waste Water by Lucigenin Chemiluminescence / X. Lu, M. Lu, F. Yin // Analyt. Lett. – 1992. – V. 25, № 11. – P. 2073–2081.
- [94] Perez-Bendito D. Kinetic methods in analytical chemistry / Perez-Bendito D. – М. : Мир, 1991. – 395 с.
- [95] Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres / L. M. Cardenas, D. J. Brassinton, B. J. Allen [et al.] // J. Atmospheric Chem. - 2000. – V. 37. – P. 53–80.
- [96] Ensafi A. Determination of formaldehyde by its catalytic effect on the oxidation of pyrogallol red by bromate using flow injection spectrophotometric detection / A. Ensafi, Z. Nazemi // Журн. Аналит. Химии. – 2007. – Т. – 62, № 19. – С. 1096 – 1100.
- [97] Ensafi A. Flow injection determination of formaldehyde by its catalytic effect on the oxidation of sulfonazo III by bromate with spectroscopic detection / A. Ensafi, E. Honarmand // Anal. Sci. – 2005. – V. 21. – P. 545–548.

- [98] Yue X.-F. Simultaneous determination of formaldehyde and methanol by flow injection catalytic spectrophotometry / X.-F. Yue, Z.-Q. Zhang // Журн. Аналит. Химии. – 2007. – Т. 6, № 10. – С. 1101–1106.
- [99] Данилина Е.И. Определение формальдегда по его каталитическому воздействию на окисление N,N-диметил-пара-фенилениамина / Е.И. Данилина, С.Н. Вежбицкая / Известия Челябинского научного центра. Химия Хим. Техн. – 2002. – № 3. – С. 68– 72.
- [100] Flow-injection chemiluminescence determination of formaldehyde with a bromate-rhodamine 6G system / B. Li, M. Liu, Z. Zhang [et al.] // Anal. Sci. 2003. – V. 19, № 7. – P. 1643-1646
- [101] Kinetic spectrophotometric method for rapid determination of trace formaldehyde in foods / D. Cacace, H. Ashbaugh, N. Kouri [et al.] // Anal. Chem. Acta. – 2007. – V. 590, № 2. – P. 137–141.
- [102] Afkhami A. Sensitive spectrophotometric determination of formaldehyde by inhibition of the malachite green–sulfite reaction / A. Afkhami, M. Rezaei // Microchem. J. – 1999. – V. 63. – P. 243–249.
- [103] Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов (СанПиН 2.3.2.560-96). – [Действ от 1996-10-24]. – М. : Госкомсанэпиднадзор РФ. – с изменениями от 1998-10-11, 2000-03-21, 2001-01-13.
- [104] Международная фармакопея. Спецификации для контроля качества фармацевтических препаратов. – Женева, 1983. – 368 с. – (Нормативный документ ВОЗ).
- [105] Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках: учеб. [для студ. биолог. спец. ун-тов.] / Н.С. Егоров, - 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1986. – 448 с.
- [106] Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии / Красиков В.Д. – СПб. : Химиздат., 2005. – С. 147-148.

- [107] Березкин В.Г. Применение нового варианта капиллярной тонкослойной хроматографии для анализа антибиотиков группы тетрациклина / В.Г. Березкин, Л.А. Онучак, Е.Н. Евтюгина // Сорбц. Хроматограф. Процессы. - 2008. – Т. 8, № 4. – С. 570–576.
- [108] Testing of raw milk for tetracycline residues / J. F. Nouws, G. Loeffen, J. Schouten [et al.] // J. Dairy Sci. – 1998. – V. 81, № 9. – P. 2341–2345.
- [109] Takeba K. Simultaneous determination of β -lactam antibiotics in milk by ion-pair liquid chromatography / K. Takeba // J. Chromatography A. – 1998. – V. 812, № 1-2. – P. 205–211.
- [110] de Ryck H. Validation of HPLC method of analysis of tetracycline residues in eggs and broiler meat and its application to a feeding trial / H. de Ryck, H. de Ridder, R. van Renterghem // Food Add. Contaminants. – 1999. – V. 16, № 2. – P. 47–56.
- [111] Oka H. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods / H. Oka, Y. Ito, H. J. Matsumoto // Chromatogr A. 2000. – V. 882, № 1-2. – P. 109–133.
- [112] Validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline in bovine milk and muscle / A. L. Cinquina, F. Longo, G. Anastasi [et al.] // J. Chromatography A. – 2003. - V. 987, № 1-2. – P. 227–233.
- [113] Simultaneous determination of residual tetracyclines in foods by high-performance liquid chromatography with atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry / H. Nakazawa, S. Ino, K. Kato [et al.] // J. Chromatography B. – 1999. – V. 732, № 1. – P. 55–64.
- [114] Metal Ion-tetracycline interactions in biological fluids. 9. Circular dichroism spectra of calcium and magnesium complexes with tetracycline, oxytetracycline, doxycycline and chlortetracycline and discussion of their binding modes / L. Lambs, B. Decock-Le Reverend, H. Kozłowski [et al.] // Inorg. Chem. c 1988. – V. 27. – P. 3001–3012.

- [115] Lau C. Chemiluminescence determination of tetracycline based on radical production in a basic acetonitrile–hydrogen peroxide reaction / C. Lau, J. Lu, M.Kai // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 503. – P. 235–239.
- [116] Han S.Q. Indirect flow injection chemiluminescence method for the determination of tetracyclines using Cu(II) as a probe ion / S.Q. Han, E. B. Liu, H. Li, // *Chinese Chem. Lett.* – 2005. – V. 16, № 8. – P. 1067–1070.
- [117] Wang J. Investigations on the amalgamation of gold nanorods by iodine and the detection of tetracycline / J. Wang, H. Wu, C.Z. Huang // *Sci. China B-Chem.* – 2009. – V. 52, № 2. – P. 188–195.
- [118] Voltammetric studies on composition and stabilities of complexes of tetracycline and oxytetracycline with some metal ions in aqueous medium / M. A. Ghandour, H. A. Azab, A. Hassan [et al.] // *Chemical Monthly.* – 1992. – V. 123, № 10. – P. 853–864.
- [119] Hirschy L.M. Lanthanide-sensitized luminescence for the detection of tetracyclines / L.M. Hirschy, E.V. Dose, J.D. Winefordner // *Anal. Chim. Acta.* – 1983. – V. 147. – P. 311–316.
- [120] Флуориметрическое определение тетрациклинов с помощью хелата европия с 1,10-фенантролином в мицеллярных растворах анионных ПАВ / С.Н. Штыков, Т.Д. Смирнова, Ю.Г. Былинкин [и др.] // *Журн. Аналит. Химии.* – 2005. – Т. 60, № 1. – С. 30–34.
- [121] Определение метациклина и глюкозы в биологических жидкостях по сенсibilизированной люминесценции европия (III) / Е. О. Витюкова, А. В. Егорова, С. В. Бельтюкова [и др.] // *Журн. Аналит. Химии.* – 2004. – Т. 59, №7. – С. 714–720.
- [122] Development and validation of europium-sensitized luminescence (ESL) method for the determination of tetracycline residues in milk / S. Morandi, C. Focardi, M. Nocentini [et al.] // *Food Anal. Methods.* – 2009. – V. 2, № 4. – P. 271–281.

- [123] Optical properties of metacycline, oxytetracycline and chlortetracycline europium complexes in the presence of hydrogen peroxide / A. N. Grasso, L. dos Santos Teixeira, N. Dias Vieira Jr. // *J. Fluoresc.* – 2009. – V. 19. – P. 715–721.
- [124] Bel'tyukova S. V. Spectral luminescence properties of Eu(III) complexes with tetracycline antibiotics and hydrogen peroxide / S. V. Bel'tyukova, E. O. Vityukova, A. V. Egorova // *J. Appl. Spectroscopy.* – 2007. – V. 74, № 3. – P. 344–349.
- [125] Визначення окситетрацикліну в молоці із використанням сенсibilізованої люмінесценції іонів Eu(III) / К.О. Вітюкова, А.В. Єгорова, С.В. Бельтюкова [та ін.] // *Вісник ОНУ.* – 2004. – Т. 9, № 6-7. – С. 97–106.
- [126] Arnaud N. Sensitive detection of tetracyclines using europium-sensitized fluorescence with EDTA as co-ligand and cetyltrimethylammonium chloride as surfactant / N. Arnaud, J. Georges // *Analyst.* – 2001. – V. 126. – P. 694–697.
- [127] Detection of traces of tetracyclines from fish with a bioluminescent sensor strain incorporating bacterial luciferase reporter genes / T. Pellinen, G. Bylund, M. Virta [et al.] // *J. Agricult. Food Chem.* – 2002. – V. 50, № 17. – P. 4812–4815.
- [128] Rapid detection of tetracyclines and their 4-epimer derivatives from poultry meat with bioluminescent biosensor bacteria / N. E. Virolainen, M.G. Pikkemaat, J. W. A. Elferink [et al.] // *J. Agricult. Food Chem.* – 2008. – V. 56, № 23. – P. 11065–11070.
- [129] A recombinant *Escherichia coli* sensor strain for the detection of tetracyclines / M.T. Korpela, J.S. Kurittu, J. T. Karvinen [et al.] // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 70, № 21. – P. 4457–4462.
- [130] Optical fiber sensor for tetracycline antibiotics based on fluorescence quenching of covalently immobilized anthracene / W. Liua, Y. Wanga, J.Tanga [et al.] // *Analyst.* – 1998. – V. 123. – P. 365–369.
- [131] Fluorescence optical fiber sensor for tetracycline / Y. Wang, W.-H.Liu, K.-M.Wang [et al.] // *Talanta.* – 1998. – V. 47, № 1. – P. 33–42.
- [132] Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration

in photochemically induced fluorescence signals / R. S. Valverde, M. D. G. Garcia, M.M.Galera [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – V. 562. – P. 85–93.

[133] Сорбционно-цветометрическое определение тетрациклина в биологических жидкостях / Алыкова Т. В., Салмахаева А. М. : рефераты докладов II междунар. форума «Аналитика и Аналитики», (Воронеж, 2008 г.). – № 11-С36. – 516 с.

[134] Чупахин Н.С. Методы анализа чистых химических реактивов / Чупахин Н. С., Сухановская А. И., Красильщик В. З. – М. : Химия, 1984. – 280 с.

[135] Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. / [под ред. М.Ю. Плетнева]. – М : Кламель, 2002. – 768 с.

[136] Oscillatory structural forces due to nonionic surfactant micelles: data by colloidal-probe AFM vs theory / N. C. Christov, K. D. Danov, Y. Zeng [et al.] // *Langmuir.* – 2010. – V. 26, № 2. – P. 915–923.

[137] Cho K. C. Low molecular weight PEI conjugated pluronic copolymer: useful additive for enhancing gene transfection efficiency / K. C. Cho, S. H. Choi, T. G. Park // *Macromolecular Research.* – 2006. – V. 14, № 3. – P. 348–353.

[138] Lam Y. Direct visualisation of micelles of Pluronic block copolymers in aqueous solution by cryo-TEM / Y. Lam, N. Grigorieff, G. Goldbeck-Wood // *Phys. Chem.* – 1999. – V. 1. – P. 3331–3334.

[139] Pharmaceutical evaluation of Genistein-loaded Pluronic micelles for oral delivery / S. H. Kwon, S.Y. Kim, K. W. Ha [et al.] // *Arch. Pharm. Res.* – 2007. – V. 30, № 9. – P. 1138–1143.

[140] New phosphorus podands labelled by a cyanine probe: synthesis and fluorescence enhancement with cation complexation / M.R. Mazie`res, F. Wetz, J. Bellan [et al.] // *Dyes and Pigments.* – 2003. – V. 56. – P. 231–238.

[141] Коган И.М. Химия красителей / Коган И.М. – ГХИ Москва, 1956. – 696 с.

[142] Уокер Дж. Формальдегид / Уокер Дж. – Госхимиздат, 1957. – 608 с.

[143] Комплексоны в химическом анализе / Пршибл Р. ; [пер с чешского]. – М. : Иностранная л-ра, 1960. – 580 с. (под ред Ю.Ю. Лурье).

- [144] Наджафова О. Ю. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида силиция и органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии / О. Ю. Наджафова, М. В. Дроздова, И. В. Чурилова // УХЖ. – 2007. – Т. 73, № 4. – С. 98–102.
- [145] Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas / N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker. // Chem. Mater. – 1996. - V. 5. – P. 1682–1701.
- [146] Structural study of 3D-hexagonal mesoporous spin-coated sol-gel films / S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod [et al.] // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – P. 1331–1336
- [147] Emslie A. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk / A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck // J. Appl. Phys. – 1958. – V. 29, № 5. – P. 858–863.
- [148] Gu G. Thermal stability of mesoporous silica molecular sieve / G. Gu, P. P. Ong, C. Chu // J. Phys. Chem. Solids. – 1999. – V. 60, № 7. – P. 943–947
- [149] Goodman A. M. Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer / A. M. Goodman // Appl. Opt. – 1978. – V. 17, № 17. – P. 2779–2787.
- [150] Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / Булатов М. И., Калинин И. П. – Л. : Химия, 1986. – 432 с.
- [151] Методы определения и анализа редких элементов / [под ред. А. Я. Виноградова и Д. Я. Рябчикова]. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 240 с.
- [152] Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. – [под ред. Ю.А. Золотова] – [в 2 т.]. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М. : Высшая школа, 2004. – 503 с.
- [153] Зайцев В. М. Хімічно модифіковані кремнеземи [навч. посіб. для студ. хім. спец.] / Зайцев В. М. – К. : Видавничо-поліграф. центр Київ. ун-ту, 2005. – 171 с.

- [154] New near-infrared indocyanines and their spectral properties in SiO₂ sol-gel / L. Wang, X. Peng, F. Song [et al.] // *Dyes And Pigments*. – 2004. – V. 61. – P. 103–107.
- [155] Dixon A. Self assembly of cyanine dye on clay nanoparticles / A. Dixon, C. Duncan, H. Samha // *American J. Undergraduate Research*. – 2005. – V. 3, № 4. – P. 29–33.
- [156] Watanabe, T. et al. // *J. Of Sol-Gel Science And Technology*, 2000, V. 19, № 1-3, p. 257-261.
- [157] Arunkumar E. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation / E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. D Smith // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – V. 2005, № 19. – P. 4051–4059.
- [158] Vlaskin V. I. Spectroscopic study of bleaching of some cyanine dyes in solution and in polyvinyl alcohol films / V. I. Vlaskin, U. Zakhidov, N. Nizamov // *J. Appl. Spectroscopy*. – 1988. – V. 48, №. – P. 601–604.
- [159] Peyratout C. Electrostatic interactions of cationic dyes with negatively charged polyelectrolytes in aqueous solution / C. Peyratout, E. Donath, L. Daehne // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2001. – № 142. – P. 51–57.
- [160] Gadde S. Controlling the formation of cyanine dye H- and J-aggregates with cucurbituril hosts in the presence of anionic polyelectrolytes / S. Gadde, E. K. Batchelor, A. E. Kaifer // *Chemistry*. – 2009. – V. 15, № 24. – P. 6025–6031.
- [161] Building highly sensitive dye assemblies for biosensing from molecular building blocks / R. M. Jones, L. Lu, R. Helgeson, T. S. Bergstedt [et al.] // *PNAS*. – 2001. – № 98. – P. 14769–14772.
- [162] Huang Y.-Y. Studies on the spin coating process of silica films / Y.-Y. Huang, K.-S. Chou // *Ceramics International*. – 2009. – V. 29. – P. 485–493.
- [163] Brinker C.I. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* / C.I. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego Academic Press, 1990. – 260 p.
- [164] Scriven L. E. *Physics and applications of dip coating and spin coating* / L. E. Scriven // *Mater. Research Soc. Symp. Proceedings*. – 1988. – V. 121. – P. 717–729.

- [165] Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating / Y. Lu, R. Gangull, C. A. Drewlen [et al.] // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 364–368.
- [166] Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures / D. Zhao, P. Yang, N. Melosh [et al.] // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10, № 16. – P. 1380–1385.
- [167] Novel silicon dioxide sol-gel films for potential sensor applications: A surface plasmon resonance study // D. K. Kambhampati, T. A. M. Jakob, J. W. Robertson [et al.] // *Langmuir*. – 2001. – V. 17, № 4. – P. 1169–1175.
- [168] Klein L. C. Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and speciality shapes / L. C. Klein. - Noyes publications, New Jersey, 1988. – 409 p.
- [169] The influence of surfactants on the roughness of titania sol-gel films J. Medina-Valtierra, C. Frausto-Reyes, S. Calixto [et al.] // *Mater. Characteriz.* – 2007. – V. 58. – P. 233–242.
- [170] Рожанчук Т.С. Композитні силікатні плівки як модифікатори вуглецевих електродів для вольтамперметричного визначення деяких амінів, кисню і молібдену(VI): дис. кандидата хім. наук: 02 00 02 / Рожанчук Тетяна Сергіївна. – К. 2010 – 200 с.
- [171] Hierarchically ordered silica mesophases using mixed surfactant systems as templates / Xu An-Wu, Cai Yue-Peng, Zhang Hua-Xin [et al.] // *Angew. Chem.* – 2002. – V. 114, № 20. – P. 4000–4004.
- [172] Mori Y. Optimizing organic functionality in mesostructured silica: direct assembly of mercaptopropyl groups in wormhole framework structures / Yu. Mori, T. J. Pinnavaia // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, № 6. – P. 2173–2178.
- [173] System of classification of solution adsorption isotherms, and its use in measurement of specific surface areas of solids / C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa [et al.] // *Studies In Adsorption*. – 1960. – V. 11. – P. 3973–3993.

- [174] IR spectroscopic investigation of SiO₂ film structure / I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V.B. Lozinskii [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1992. – V. 213. – P. 164–169.
- [175] Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies / G. Socrates. – [3-rd ed.]. - John Wiley&Sons, LTD. – 2004. – 347 p.
- [176] Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 319 с.
- [177] Эмануэль Н.М Курс химической кинетики / Эмануэль Н. М, Кнорре Д. Г. - Москва : Высшая школа, 1984. – 463 с.
- [178] Characterizing acid mobility in chemically amplified resists via spectroscopic methods / J. Jessop, S. Goldie, A. Scranton [et al.] // *Proc. SPIE*. – 1999. – V. 3678. – P. 914–922.
- [179] Lueck H. B. Aggregation of triphenylmethane dyes in aqueous solution: Dimerization and trimerization of crystal violet and ethyl violet / H. B. Lueck, B. L. Rice, J. L. McHale // *Spectrochim. Acta: A*. – 1992. – V. 48, № 6. – P. 819–828.
- [180] Саввин С. Б. Поверхностно-активные вещества / Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. – М. : Наука, 1991. – 251 с.
- [181] Oakes J. Solubilisation of dyes by surfactant micelles. Part 1; Molecular interactions of azo dyes with nonionic and anionic surfactants / J. Oakes, P. Gratton // *Coloration Techn.* – 2003. – V. 119, № 2. – P. 91–99.
- [182] Органическая электрохимия / [под ред. М. Брейзера и Х.Лунда] – М. : Химия, 1988. – 462 с.
- [183] Granzow A. Stopped-flow kinetic of the chromium(VI) oxidation of Malachite green in the presence of oxalic acid / A. Granzow, A. Wilson, F. Ramirez. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96, № 8. – P. 2454–2462.
- [184] Leeson L. J. Concerning the structural assignment of the second and third acidity constants of the tetracycline antibiotics / L. J. Leeson, J. E. Krueger, R. A. Nash // *Tetrahed. Lett.* – 1963. – V. 4, № 18. – P. 1155–1160.

- [185] Barton D.H.R. Experiments on the synthesis of tetracycline. Part 1. Introduction to the series / D.H.R. Barton, P.D. Magnus // *J. Chem. Soc. (C)*. – 1971. – P. 2164–2166.
- [186] Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / [Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др.]. – К. : Наукова думка, 1966, – 493 с.
- [187] Characteristics of the binding of europium(III) to tetracycline / L. M. Hirschy, T.F. van Geel, J. D. Winefordner [et al.] // *Anal. Chem. Acta*. – 1984. – V. 166. – P. 207–219.
- [188] Being excited by lanthanide coordination complexes: aqua species, chirality, excited-state chemistry, and exchange dynamics / D. Parker, R.S. Dickins, H. Puschmann [et al.] // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102, № 6. – P. 1977–2010.
- [189] Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства / Плетнев М.Ю. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
- [190] Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования : ГН 2.1.5.1315-03. – [введ. 15.06.03.]. – М. : Минздрав РФ, 2006.
- [191] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human / formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxy-2-propanol. - Lyon, France, 2006. – V. 88. – 478 p.
- [192] Starodub N. F. Use of biosensors to detect and monitor chemicals commonly used in agriculture and terrorist weapons with the goal of preventing dangerous environmental consequences / N. F. Starodub // *Env. Probl. Central Asia and their Econ., Social and Security Impacts*. – 2008. – V. 1. – P. 109–134.
- [193] Achmann S. Amperometric enzyme-based biosensor for direct detection of formaldehyde in the gas phase: dependence on electrolyte composition / S. Achmann, M. Hämmerle, R. Moos // *Electroanalysis*. – 2008. – V. 20, № 4. – P. 410–417.

- [194] Conductometric formaldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics / S.V. Dzyadevich, V.N. Arkhipova, Y.I. Korpan [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 445. – P. 47–55.
- [195] Development of highly selective and stable potentiometric sensors for formaldehyde determination / Y.I. Korpan, M.V. Gonchar, A.A. Sibirny [et al.] // *Biosens. Bioelectr.* – 2000. – V. 15. – P. 77–83.
- [196] Hasbullah S.A. A formaldehyde biosensor based on potentiometric hY transducer and immobilized enzyme alcohol oxidase // S. A. Hasbullah, L.Y. Heng, M. Ahmad // *Malaysian J. Chem.* – 2006. – V. 8, № 1. – P. 16–21.
- [197] A novel enzyme biosensor specific for formaldehyde based on pH-sensitive field effect transistors / Y.I. Korpan, A.P. Soldatkin, M.V. Gonchar [et al.] // *J. Chem. Techn. Biotechn.* – 1997. – V. 68, № 2. – P. 209–213.
- [198] Ling Y. P. A potentiometric formaldehyde biosensor based on immobilization of alcohol oxidase on acryloxysuccinimide-modified acrylic microspheres / Y. P. Ling, L. Y. Heng // *Sensors.* – 2010. – V. 10. – P. 9963–9981.
- [199] Electrochemical biosensor for the detection of formaldehyde based on enzyme immobilization in mesoporous silica materials / T.Shimomura, T. Itoh, T. Sumiya [et al.] // *Sens. Act. B.* – 2008. – V. 135, № 1. – P. 268–275.
- [200] Song Z. On-line monitoring of formaldehyde in water and air using chemiluminescence detection / Z. Song, S. Hou // *Int. J. Env. Anal. Chem.* – 2003. – V. 83. – P. 807–817.
- [201] Sol–gel based sensor for selective formaldehyde determination / O. Bunkoed, F. Davis, P. Kanatharana [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 659. – P. 251–257.
- [202] Paolacci H. A ppb formaldehyde gas sensor for fast indoor air quality measurements / H. Paolacci, R. Dagnelie, D. Porterat // *Sens. Transdus. J.* 2007. – V. 82, № 8. – 2007. – P. 1423–1431.
- [203] A rapid, simple method for determining formaldehyde in drinking water using colorimetric-solid phase extraction / A.A. Hill, R. J. Lipert, J. S. Fritz [et al.] // *Talanta.* – V. 77, № 4. – P. 1405–1408.

- [204] Mohr G. New chromoreactands for the detection of aldehydes, amines and alcohols / G. Mohr // *Sens. Actuators B.* – 2003. – V. 90. – P. 31–36.
- [205] Мозгов И.Е. Фармакология / Мозгов И.Е. – М. : Аргопромиздат, 1985. – 416 с.
- [206] Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов: [учеб. пособ. для студ. вузов, обуч. по спец. «Технология молока и молочных продуктов»] / К.К. Горбатова. – 3-е изд., перераб и доп. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 320 с.
- [207] Fluorimetric determination of aminoglycoside antibiotics using lanthanide probe ion spectroscopy / M. Rizk, Y. El-Shabrawy, N. A. Zakhari [et al.] // *Talanta.* – 1995. – V. 42, № 12. – P. 1849–1856.
- [208] Albert A. Avidity of the tetracyclines for the cations of metals / A. Albert, C. W. Rees // *Nature.* – 1956. – V. 177. – P. 433–434.
- [209] Martin R. B. Aluminum: A neurotoxic product of acid rain / R. B. Martin, *Acc. Chem. Res.* – 1994. – V. 27, № 7. – P. 204–210.
- [210] <http://www.rapidmicrobiology.com/news/230h15.php>
- [211] Rodríguez-Díaz R. C. Simultaneous determination of ciprofloxacin and tetracycline in biological fluids based on dual-lanthanide sensitised luminescence using dry reagent chemical technology / R. C. Rodríguez-Díaz, M. P. Aguilar-Caballos, A. Gómez-Hens // *Anal. Chem. Acta.* – 2003. – V. 494, № 1-2. – P. 55–62.
- [212] Тихомирова Т.И. Определение тетрациклина по сенсibilизированной люминесценции европия (III), сорбированного на кремнеземе, химически модифицированном группами иминодиуксусной кислоты / Т.И. Тихомирова, В. С. Смирнов, В. Ю. Быстров // *Вестн. Моск. Ун-та: Химия.* – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 344–348.
- [213] Chen G. Hyphenation of sorbent extraction and solid-matrix time-resolved luminescence using tetracycline in milk as a model analyte / G. Chen, L. Liu // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – V. 52. – P. 7199-7205.